DIE
ÄTHERISCHEN ÖLE

VON

E. GILDEMEISTER UND FR. HOFFMANN.

DRITTE AUFLAGE

VON

E. GILDEMEISTER.

BEARBEITET IM AUFTRAGE DER

SCHIMMEL & CO. AKTIENGESELLSCHAFT, MILTITZ BEI LEIPZIG.

DRITTER BAND.

MIT SECHS KARTEN UND ZAHLREICHEN SCHWARZEN
UND BUNTEN ABBILDUNGEN.



VERLAG DER SCHIMMEL & CO. AKTIENGESELLSCHAFT
MILTITZ BEI LEIPZIG.
(FÜR DEN BUCHHANDEL: L. STAACKMANN, LEIPZIG)
1931.

Geschäftsdruckerei der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft
Miltitz bei Leipzig.

Vorwort
zum zweiten und dritten Bande der III. Auflage.

In der seit dem Erscheinen der II. Auflage verstrichenen Zeit ist die Zahl der bekannt gewordenen und in diesem Buche behandelten ätherischen Öle von 925 auf 1371 gestiegen. Dadurch, daß für weniger wichtige Abschnitte eine kleinere Schriftart gewählt wurde, konnte eine allzu starke Vergrößerung des Umfanges vermieden werden.

Bei der Bearbeitung des zweiten Bandes sind die bis Anfang 1928 erschienenen Veröffentlichungen vollständig berücksichtigt worden, während der dritte Band im großen und ganzen Anfang 1929 abgeschlossen wurde. Es war aber möglich, noch eine Anzahl von späteren Abhandlungen mehr oder weniger ausführlich mit einzubeziehen. Die seit dem Abschluß des Manuskripts hinzugekommenen, bisher unbeschriebenen ätherischen Öle, sind in einem besonderen Nachtrag untergebracht worden.

Zu den Abbildungen ist zu bemerken, daß 16 bunte Bilder neu aufgenommen sind, deren Originale seinerzeit von Schimmel & Co. dem Deutschen Museum in München gestiftet wurden. Die schwarzen Abbildungen sind gegen früher um 14 vermehrt und zum großen Teil auch durch neue ersetzt worden. Sie entstammen in vielen Fällen den Schimmelschen Berichten.

Von den Karten der vorigen Auflage sind die meisten ergänzt und berichtigt worden. Auch konnten einige ganz neue Skizzen und Karten der Verbreitung von Ölpflanzen oder -destillationen, die für den Handel von Bedeutung sind, gebracht werden.

Allen denen, die mich durch Überlassen von Photographien, Karten, Skizzen, statistischem oder anderm Material unterstützt haben, auch an dieser Stelle — soweit es nicht schon im Text

geschah — auf das herzlichste zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.

Besonders hervorheben möchte ich die vortreffliche Hilfe, deren ich mich durch die Firma Volkart Gebrüder in Winterthur, direkt oder durch ihre Filialen in Colombo, Galle, Bombay und Cochin zu erfreuen hatte. Von ihnen erhielt ich wertvolle Auskünfte, Statistiken, Bilder und Karten über Ceylon-Citronell- und Zimtöl, über Palmarosa-, Gingergras-, Lemongras-, Sandelholz- und Ajowanöl. Der Kolonialen Handelmaatschappij Indo-Belge, Fasting-Rotterdam verdanke ich wichtige, durch Photographien und Skizzen ergänzte Mitteilungen über Java-Citronellgras-Anpflanzungen und Java-Citronellöle. Von der Firma Burnside Pty. Ltd. in Melbourne stammen verschiedene Lichtbilder von australischen Eucalyptus-Destillationen. Angaben über österreichisches Terpentinöl machte mir Herr A. Reichert, Direktor der Piestinger Harzgesellschaft in Wien. Die Ansicht der Einrichtung einer bulgarischen Rosenölfabrik hat mir Herr Ingenieur Proinoff in Kazanlik überlassen. Herr I. L. Adrian in Benicarló unterstützte mich in dankenswerter Weise durch zahlreiche Bilder aus Spanien sowie durch eine Karte, aus der die Verbreitung der Ölgewinnung in diesem Lande, dessen Industrie der ätherischen Öle in andauerndem Wachstum begriffen ist, zu ersehen ist. Bilder der Campherölherstellung und wertvolle Mitteilungen über diese Industrie auf Formosa verdanke ich den Herren Professor Kafuku und Dr. Oelsner in Taihoku. Endlich haben es mir die Herren Dr. Stockberger vom Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry in Washington und Dr. C. E. Baker, Assistent an der Purdue Universität in Lafayette, durch Übermittlung von Abbildungen der amerikanischen Pfefferminzdestillation ermöglicht, dem Leser zu zeigen, auf welch hoher Stufe der Pflanzenanbau und die Technik der Ölgewinnung dort stehen.

Fast sämtliche Karten wurden durch Spezialkenner der einzelnen Gebiete ergänzt und auf den neuesten Stand gebracht. Herr Smiths-Jacob in Messina bearbeitete die Citrusdistrikte auf Sizilien und Kalabrien, Herr F. Chauvet in Cannes die Lavendel- und Spikbezirke in Südfrankreich, Herr Professor van der Wielen in Amsterdam die Kümmelgebiete in Holland, die Firma Shipkoff & Co. Ltd. in Sofia-Kazanlik die Rosen-

anpflanzungen in Bulgarien und die Firmen J. Winckler in Hamburg und Winckler & Co. in Kobe die japanischen Pfefferminzgebiete.

Die nachhaltigste Hilfe wurde mir zuteil durch die aufopfernde Mitarbeit meiner Miltitzer Kollegen der Herren Doktoren K. Bournot, F. Rochussen und O. Wiegand, die mich auch durch Mitlesen der Korrekturen auf das beste unterstützten. Ihnen fällt ein großer Anteil an dem Zustandekommen des Werkes zu.

Der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft in Miltitz sei aufrichtig dafür gedankt, daß sie durch ihre großzügige Förderung die Herausgabe der III. Auflage ermöglichte und alles aufbot, um dem Buch eine gediegene Ausstattung zu geben.

Ein weiterer Band, der das Verzeichnis der die ätherischen Öle liefernden Pflanzen und das Gesamtregister enthält, wird in Kürze dem dritten Bande nachfolgen.

Goslar, im Dezember 1930.

E. Gildemeister.



Verzeichnis der Abbildungen und Karten.

Schwarze Abbildungen.

Bunte Abbildungen.

Karten.

Inhaltsverzeichnis.

Familie: Rutaceae (Fortsetzung).

Familie: Burseraceae.

Familie: Meliaceae.

Familie: Polygalaceae.

Familie: Euphorbiaceae.

Familie: Anacardiaceae.

Familie: Araliaceae.

Familie: Umbelliferae.

Seite

Nachträge.

Familie: Taxaceae.

Familie: Pinaceae.

Familie: Gramineae.

Familie: Palmae.

Familie: Moraceae.

Familie: Chenopodiaceae.

Familie: Phytolaccaceae.

Familie: Magnoliaceae.

Familie: Lauraceae.

Familie: Geraniaceae.

Familie: Rutaceae.



Die Öle der Agrumen.

Als Agrumen, italienisch *„Agrumi"*, bezeichnet man die kultivierten *Citrus*-Arten, deren Früchte, wie z. B. Citronen, bittre und süße Pomeranzen (Apfelsinen), Mandarinen, Limetten und andre, sich allgemeiner Beliebtheit erfreuen. Sie gedeihen am besten in der subtropischen Kulturzone, weniger gut in den Tropen, wo ihre Früchte nicht das volle Aroma erlangen. Ihr Anbau wird in erheblichem Umfange in den Küstenländern und auf den Inseln des mittelländischen Meeres betrieben. An der Spitze steht Italien, dessen größte Produktionsgebiete Sizilien und das benachbarte Kalabrien sind. Ferner sind zu nennen: Spanien und Portugal, Südfrankreich, die Azoren, Marokko, Palästina, Syrien und Malta. In Kalifornien und Florida sind weite Landstrecken mit Citronen- und Pomeranzenbäumen bebaut. Die westindischen Inseln liefern Limetten. Auch in Südamerika, in Australien, in Indien sowie in Japan und China ist die Kultur der *Citrus*-Arten weit verbreitet. Von diesen sich über alle Erdteile erstreckenden Gebieten sind es aber nur ganz vereinzelte Gegenden, in denen die so außerordentlich wertvollen Agrumenöle hergestellt werden. Für die durch Pressung gewonnenen Öle, Citronen-, Pomeranzen- und Bergamottöl, kommen Sizilien und Kalabrien, für Limettöl und Pomeranzenöl Westindien in Betracht. Südfrankreich liefert Neroli- und Petitgrainöl, Paraguay nur Petitgrainöl. In Kalifornien und Florida stellt man das Öl der Früchte durch Extraktion oder Pressung mit Maschinen oder mit Hilfe von Zentrifugen her. Auch in Spanien werden nicht sehr bedeutende Ölmengen teils durch Pressung, teils nach dem Extraktionsverfahren gewonnen.

Der Anbau von Agrumen[1]) erfordert reiche Erfahrung und genaue Kenntnis und Berücksichtigung der Boden-, Bewässerungs-

[1]) Über die Kultur der Citronenbäume s. S. 12.

und Klimaverhältnisse. Über alle hierbei in Betracht kommenden Fragen gibt ein die Kultur der *Citrus*-Früchte eingehend behandelndes Buch von H. Hume[1]) Auskunft. Einzelne Angaben über den Anbau, wie er in Sizilien betrieben wird, finden sich im Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 36 bis 38. Von physiologischen Problemen bei der *Citrus*-Anzucht handelt ein Aufsatz von H. R. Oppenheimer[2]), und die Vermehrung von *Citrus*pflanzen beschreibt Th. Uphof[3]) (Orlando, Florida).

Zahlreich sind die durch pflanzliche und tierische Schädlinge hervorgerufenen Krankheiten, von denen die Agrumenkulturen heimgesucht werden. Eine zusammenfassende Übersicht über die Pilzkrankheiten der *Citrus*-Bäume gibt E. M. Holmes[4]); von weiteren Veröffentlichungen, die durch Kryptogamen hervorgerufene Krankheiten zum Gegenstand haben, sind zu nennen: Über die Ursache des Faulwerdens von Pompelmusen[5]), über „Citrus Blast"[6]), über Krebs der *Citrus*-Arten in Japan[7]), über Ringfäule oder Gummikrankheit (Collar Rot)[8]). *„Mal Secco"*, wobei die Spitzen der Zweige und Blätter vertrocknen, wird auf fehlerhafte Düngung zurückgeführt[9]). Von tierischen Schädlingen handeln Arbeiten von Bennett[10]) und C. C. Gowdey[11]). Über tierische und pflanzliche Parasiten wird aus Spanien[12]) und aus

[1]) The Cultivation of Citrus Fruits; 561 Seiten; Macmillan & Co., Ltd. London und New York **1926**.

[2]) Zeitschr. f. angew. Botanik **10** (1928), 103.

[3]) Tropenpflanzer **31** (1928), 435.

[4]) Perfum. Record **5** (1914), 411, 432; Bericht von Schimmel & Co. Okt. **1915**, 69.

[5]) Citrus Pathological Laboratory, San Pedro, Isle of Pines, published by the San Pedro Growers Company, Columbus, Ohio, U. S. A. First annual Report; Perfum. Record **6** (1915), 348; Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 105.

[6]) Perfum. Record **9** (1918), 178. Nach Agricultural News; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 24.

[7]) H. A. Lee, Philippine Journ. of Sc. Bd. 20, Nr. 2. Nach Americ. Perfumer **17** (1922), 216.

[8]) Bull. Imp. Inst. **18** (1920), 473; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 27.

[9]) G. E. Mattei, Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **8** (1926), 118 und O. P. Liotta, ebenda 119; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 46.

[10]) Perfum. Record **13** (1922), 215; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 154.

[11]) Ebenda **14** (1923), 377; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 136.

[12]) Rassegna internazionale di agron. Jan.-März **1923**. Nach Riv. ital. delle ess. e dei prof. **5** (1923), Nr. 11, S. VII; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 137.

dem Ätna-Bezirk[1]) berichtet. Gute Ergebnisse hat die biologische Bekämpfung der schädlichen Insekten durch Pilze in Florida[2]) und in Sizilien[3]) gehabt.

Durch einen Erlaß der italienischen Regierung vom 23. April 1928 werden Maßnahmen gegen die Schildläuse vorgeschrieben. Gegen „red scale" *(Chrysomphalus dictyospermi)* soll mit Blausäure vorgegangen werden[4]).

Während die Öle von Blättern und Blüten der Agrumen, wie Neroli- und Petitgrainöl, auf die gewöhnliche Weise durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden, stellt man die Öle der Agrumenfrüchte durch Auspressen der Fruchtschalen dar, weil hier die Dampfdestillation ein ganz minderwertiges oder unbrauchbares Produkt liefert. Das Öl ist in Sekretbehältern in der äußersten Schicht der Schale enthalten, die nur aufgerissen zu werden brauchen, um ihren wohlriechenden Inhalt abzugeben.

In Süditalien, d. h. auf Sizilien und der Südspitze von Kalabrien, sind zur Gewinnung von Citronen-, Pomeranzen- und Bergamottöl drei verschiedene Verfahren in Gebrauch: der *Spugna*-Prozeß, der *Scorzetta*-Prozeß und die Fabrikation mit der *Macchina*. Auch in Nordamerika gewinnt man Agrumenöle mit Hilfe von Maschinen. Alle diese Methoden sind bei Citronen-, Bergamott- und Pomeranzenöl besprochen.

Ein früher in Nizza zur Ölgewinnung verwendetes Instrument ist die „Ecuelle à piquer". Sie besteht aus einer mit aufrecht stehenden, messingnen Nadeln versehenen Schüssel, die im Grunde in eine Röhre ausläuft. Die durch die Nadeln angestochenen Früchte lassen das Öl heraustropfen, das sich in der Röhre ansammelt und von Zeit zu Zeit in die Sammelgefäße entleert wird. In Südfrankreich wird gegenwärtig kein Öl mehr aus Agrumenschalen gewonnen. Das Ecuelle-Verfahren wird jetzt aber noch in Westindien bei der Darstellung von Limettöl angewandt. Das bereits erwähnte, in Kalifornien ausgeübte Extraktionsverfahren wird bei Citronen und Pomeranzen gebraucht.

---

[1]) G. Savastano, Ann. R. Stazione sperim. di Agrumicoltura e Frutticoltura in Acireale **6** (1922), 42; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 138.

[2]) Tropenpflanzer **26** (1923), 4; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 138.

[3]) Boll. della R. Staz. sperim. di Agrumicoltura e Frutticoltura in Acireale **1922**. Nr. 43—45; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 138.

[4]) Drug Markets **23** (1928), 27; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 160.

Manchmal werden die unreifen Fallfrüchte sowie die ausgepreßten Rückstände oder der Filterschlamm mit Wasser destilliert. Das erhaltene Öl ist aber ausnahmslos von ganz geringer Qualität und dient nur zum Verschneiden der schlechtesten Sorten des gepreßten Öls.

Zur Bestimmung des Ölgehalts der Schalen der Agrumenfrüchte eignet sich, wie C. P. Wilson und C. O. Young[1]) gefunden haben, nur die Destillation der zermahlenen Früchte mit Wasserdampf[2]). Sie haben verschiedentlich versucht, die zerriebenen Schalen mit einem organischen Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Benzol, Gasolin, Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid zu extrahieren, immer aber ging Wasser mit in das Lösungsmittel hinein, auch bei Verwendung von Benzol, Kohlenstofftetrachlorid und ähnlichen Flüssigkeiten. Eine praktische Methode zur Entfernung des Wassers ohne Ölverlust wurde nicht gefunden. Ferner versuchten die Autoren den Schalenbrei durch Vermischen mit entwässertem Kupfersulfat oder Natriumsulfat zu entwässern, aber dazu waren viel zu große Mengen Trocknungsmaterial notwendig, die Masse bildete Klumpen und ließ sich schlecht extrahieren.

Am zweckmäßigsten verfährt man wie folgt: Man füllt 200 g fein zermahlener Früchte sofort nach dem Zermahlen in einen 1½ Liter fassenden Kolben und fügt 700 ccm Wasser hinzu. Das Öl wird mit Wasserdampf abdestilliert, wobei der Kolben erhitzt wird; zum Auffangen des Destillats dient eine zu diesem Zweck konstruierte Flasche. Sie besitzt einen engen, etwa 2 ccm fassenden Hals, der in Zehntel-Kubikzentimeter eingeteilt ist; die Flasche selbst faßt etwa 200 ccm. Nach beendigter Destillation wird das Öl durch Auffüllen mit Wasser in den Hals gebracht und das Volumen abgelesen. Falls es sich um die Bestimmung des Ölgehalts von Citronen handelt, multipliziert man das abgelesene Volumen mit 0,849 (der durchschnittlichen Dichte der kalifornischen destillierten Citronenöle) $\times$ 0,996 für Bestimmungen bei 25° bezogen auf Wasser von 25°. Bei ganz genauen Bestimmungen muß vorher das spezifische Gewicht des in den Früchten enthaltenen Öls ermittelt werden.

Der Anbau der Agrumen geschieht — mit Ausnahme der Bergamotten — in erster Linie zum Verkauf der Früchte als solche, während die zum Versand weniger oder nicht geeigneten auf Öl und andere Nebenprodukte verarbeitet werden. Einen

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 9 (1917), 959.
[2]) Vgl. auch S. 17.

großen Umfang hat in Nordamerika die „Citrus by-product Industry" angenommen[1]). Erzeugt werden Marmeladen, Pasten, Fruchtsäfte, Limonadensirupe, kandierte Schalen, Pektinstoffe und Citronensäure[2]). Hierzu werden die sogenannten „Cull-fruits" oder „Culls" verwendet, die in Kalifornien etwa 10 % der Ernte ausmachen, während in Italien infolge der schlechteren Kultur- und Erntemethoden, die Menge der minderwertigen Früchte oft 30 bis 50 % beträgt. In Kalabrien werden neuerdings in Villa San Giovanni von der Società Italiana Concentrati Agrumi „Sica" die sogenannten Fruchtkristallite hergestellt. Es sind dies höchstkonzentrierte, dauernd haltbare Fruchtmoste in fester Form[3]).

Der größte Produzent von Citronensäure ist Italien, während die Vereinigten Staaten trotz enormer Schutzzölle nur etwa 5 % ihres Bedarfs an Citronensäure aus der einheimischen Erzeugung decken können.

Produktion und Handel. Unter den Ländern, in denen ätherische Öle aus Agrumenfrüchten — im Handel auch Essenzen genannt — erzeugt werden, nimmt Italien die erste Stelle ein. Es folgen die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Britisch Westindien und Spanien. Nicht überall, wo große Kulturen von Agrumen bestehen, werden aus ihnen auch die Öle hergestellt, was mit den besonderen Fabrikationsschwierigkeiten zusammenhängt. Versuche mit der Ölgewinnung sind jedoch an verschiedenen Plätzen gemacht worden; sie haben sich aber bisher zu irgendwelchen Erfolgen nicht auswirken können. Es seien beispielsweise genannt Britisch Guayana[4]), Britisch Westafrika[5]), die Fidschiinseln[6]), Surinam[7]), Australien[8]) und Hawai[9]).

---

[1]) Vgl. R. T. Will, Journ. ind. eng. Chemistry **8** (1916), 78 und F. A. Mc. Dermott, ebenda 136; Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 19 bis 26.

[2]) M. Reinbeck, Die Entwicklung der Citronensäureindustrie. Chem. Industrie **49** (1926), 801.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 44.

[4]) Perfum. Record **8** (1917), 240.

[5]) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 177.

[6]) Ebenda **12** (1914), 227.

[7]) Perfum. Record **9** (1918), 296.

[8]) E. J. Parry, Perfum. Record **15** (1924), 250.

[9]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 41.

1. Italien[1]). Die Kultur von Citronen, Pomeranzen und Mandarinen ist in Italien seit Jahrhunderten bekannt. Sie erlangte jedoch erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts auf Sizilien Bedeutung und verbreitete sich Mitte des 19. Jahrhunderts auch über Neapel und Umgegend. Seitdem, besonders in den Jahren 1870 bis 1890, nahm die Entwicklung der *Citrus*-Kulturen auf Sizilien, in Kalabrien und Kampanien einen großen Aufschwung. Während dieser Zeit ließ man viele Weingärten und Olivenpflanzungen zugunsten von Agrumenkulturen eingehen. Die Produktion von Citronen-, Pomeranzen- und Mandarinenfrüchten erreichte 1870 bis 1875 einen Jahresdurchschnitt von 325 000 t, 1880 bis 1900 einen Jahresdurchschnitt von 400 000 bis 500 000 t, 1910 760 680 t und 1913 876 500 t.

Nach dem „Ufficio di Statistica Agraria"[2]) sind gegenwärtig 47 000 ha ausschließlich mit Citronen-, Pomeranzen- und Mandarinenbäumen und 60 600 ha teilweise damit bepflanzt.

Die 47 000 Hektar verteilen sich etwa in folgender Weise: Auf Sizilien entfallen 33 450 ha, auf Kalabrien 3200 ha, auf Kampanien 3200 ha, auf Apulien 825 ha, auf Sardinien 530 ha, auf Ligurien 170 ha; auf die Lombardei, Toskana, Latium, Abruzzen, Molise und die Basilicata kommt der Rest. Von den 60 600 ha gemischter Kulturen kommen 56 400 ha auf Kampanien, 2500 ha auf Sizilien, 1640 ha auf Ligurien, 40 ha auf die Marken und der Rest auf Abruzzen und Molise. Die Produktion von *Citrus*-Früchten hat die Höhe, wie sie vor dem Kriege war (1913 betrug sie 876 500 t), noch nicht wieder erreicht. 1924 wurden 634 300 t geerntet, hiervon lieferten Sizilien 451 000 t, Kalabrien 102 900 t, Kampanien 56 600 t, Apulien 10 900 t, Sardinien 7300 t, Ligurien 2500 t, Toskana 1350 t, die Basilicata 900 t und die Lombardei, Latium, Abruzzen und Molise den Rest. Im einzelnen wurden 1924 geerntet: auf Sizilien 296 000 t Citronen, 137 000 t Pomeranzen und 17 000 t Mandarinen, in Kalabrien 21 500 t Citronen, 76 200 t Pomeranzen und 3800 t Mandarinen, in Kampanien 16 300 t Citronen, 35 100 t Pomeranzen und 470 t Mandarinen. — Die Ausfuhr von Citronen, Pomeranzen

---

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Es sei hier auf eine wichtige Veröffentlichung: „Change in Sicilian Citrus industry" (Americ. Perfumer 24 [1929], 413) hingewiesen, in der der Verfasser, E. S. Günther, die Lage der Agrumen-Industrie aus eigener Anschauung schildert.

[2]) Drug Markets **19** (1926), 216.

und Mandarinen betrug im Durchschnitt in den Jahren 1861 bis 1865 62 068 t, 1896 bis 1900 219 530 t, 1911 bis 1915 394 060 t und 1924 300 521 t. Die Hauptausfuhrländer waren die Vereinigten Staaten von Nordamerika, England und Deutschland.

Obwohl die Gebiete, in denen ätherische Öle in Süditalien gewonnen werden — andere Gegenden Italiens kommen hierfür nicht in Frage —, in den letzten 20 Jahren im großen und ganzen dieselben geblieben sind, haben in diesem Zeitraum die Anpflanzungen der drei hauptsächlichsten Arten (Citronen, Orangen und Bergamotten) um ein mehrfaches zugenommen. Man hat hierfür entweder Weinberge oder andere Kulturländereien genommen oder bisher unkultivierte Strecken urbar gemacht, wie z. B. die Umgebung des Ätna durch Sprengung des Lavabodens oder in andern Teilen Siziliens durch Ausnützung der Bergabhänge oder der brachliegenden Gelände in den Gießbächen (Torrenti).

Nach vorsichtigen Schätzungen kann die heutige Anzahl der Agrumenbäume als die drei- bis vierfache der im Jahre 1906 vorhandenen angenommen werden, von denen allerdings noch viele junge Bäume sind, deren Ertrag an Früchten noch nicht ins Gewicht fällt[1]).

Die italienischen Produktionsdistrikte sind aus der umstehenden Karte ersichtlich, die im Jahre 1896 durch einen Vertreter der Firma Schimmel & Co. aufgenommen ist. Sie ist für diese Auflage in liebenswürdiger Weise von Herrn Smiths-Jacob in Messina durchgesehen und ergänzt worden.

Die Bergamotten werden nur in Kalabrien kultiviert. Der Hauptstapelplatz für das Öl ist Reggio. Citronen und Pomeranzen sind sowohl auf dem Festland wie in Sizilien angepflanzt.

In Kalabrien wird Citronenöl an denselben Orten wie Bergamottöl gewonnen. Auf Sizilien liegen die Hauptproduktionszentren des Citronenöls in den Provinzen Messina, Catania, Siracusa und Palermo. Die Öle der einzelnen Gegenden zeigen oft ziemlich bedeutende Abweichungen in ihrem optischen Drehungsvermögen. Der Drehungswinkel der kalabrischen Öle liegt zwischen $+56°$ und $+62° 30'$.

Auf Sizilien sind die Hauptproduktionsorte, geordnet nach dem Drehungswinkel ihrer Öle, folgende:

---

[1]) Nach freundlicher Mitteilung des Herrn Smiths-Jacob in Messina.

$\alpha_D = +56$ bis $+61°$. Messina und Umgebung, Nizza di Sicilia.
$\alpha_D = +59$ bis $+63°$. Acireale, S. Teresa di Riva, Scaletta, S. Lucia, Patti, S. Agata, S. Stefano.
$\alpha_D = +61$ bis $+64°$. Catania, Giarre, Giardini, Acireale, Lentini, Vittoria, Comiso, Chiaramonte, Biscari.
$\alpha_D = +61$ bis $+67°$. Barcellona, Siracusa, Avola, Noto, Pachino.

In der Provinz Palermo erzeugen die auf der Karte gelb kolorierten Orte nur Früchte, aber kein Öl, dessen Fabrikation ausschließlich in der nächsten Umgegend Palermos stattfindet, wohin die Früchte transportiert werden. Der Drehungswinkel der dortigen Öle liegt zwischen $+56$ und $+61°$; Drehungen von $+61$ bis $+63°$ gehören zu den Seltenheiten.

Entsprechend der Erweiterung der Kulturen hat auch die Ölerzeugung zugenommen. Wenn man die Produktion an Agrumenölen in den letzten Jahren vor dem Kriege mit rund 700 000 kg annimmt, so beträgt die jetzige mit etwa 1 100 000 kg die Hälfte mehr[1]).

Nach einer auf Grund von Angaben der Camera Agrumaria vorgenommenen Berechnung schätzt H. Zander[1]) die Gesamtproduktion von *Citrus*-Ölen folgendermaßen:

Jahr	kg	Jahr	kg
1921—1922 . . .	1 040 000	1923—1924 . . .	1 040 000
1922—1923 . . .	1 040 000	1924—1925 . . .	1 122 000.

Nach derselben Quelle[1]) gibt die italienische Außenhandelsstatistik folgende Zahlen über die Gesamtausfuhr von den terpenhaltigen Ölen:

Jahr	kg netto	Jahr	kg netto
1911 . . .	638 450	1922 . . .	984 100
1912 . . .	644 400	1923 . . .	923 200
1913 . . .	570 200	1924 . . .	1 044 200
1920 . . .	821 100	1925 . . .	1 080 100
1921 . . .	830 400	1926 . . .	1 910 400.

Aus welchen einzelnen Ölen sich die Gesamtausfuhr zusammensetzt, ist aus den sehr ausführlichen Statistiken in den Schimmelschen Berichten zu ersehen. Die dort angegebenen Gesamtgewichte (in kg) weichen aber von den oben aufgeführten mehr oder weniger ab.

---

[1]) Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928. S. 59 bis 61.

Jahr	Citronen-Öl	Pomeranzen-Öl	Bergamott-Öl	Mandarinen-Öl	Verschiedene Öle	Gesamt-Gewicht
1919	757 739	103 913	194 520	4 041	2 374	—
1920	435 327	50 056	81 638	2 080	643	569 744
1924	704 693	108 302	161 366	3 365	23 567	1 001 293
1925	759 712	121 728	332 487	5 163	—	1 228 043
1926	566 446	110 947	167 251	4 851	11 158	860 353
1927	556 562	126 133	195 862	6 876	9 286	894 719
1928	621 284	125 821	193 704	6 801	13 009	960 519

Das fertige, durch Filtrieren gereinigte Öl kam früher ausschließlich in kupfernen „Ramieren" von 25 und 50 kg Inhalt (Fig. 1) in den Handel. Diese Gefäße werden in der Neuzeit immer mehr durch solche aus Weißblech verdrängt.

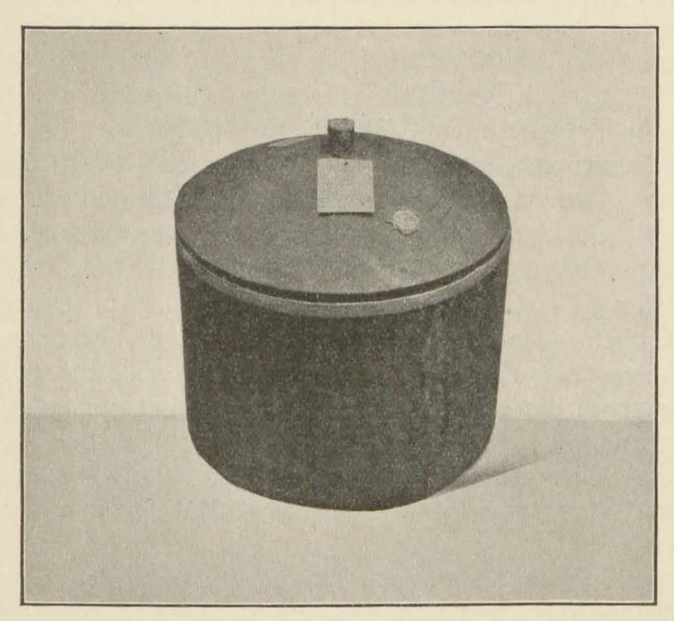


Fig. 1.
Kupferne Ramiere für den Versand von Agrumenölen.

2. Vereinigte Staaten von Nordamerika. Im Laufe der letzten 30 bis 40 Jahre hat die Kultur von *Citrus*-Arten sowohl in Kalifornien wie in Florida einen großen Aufschwung genommen.

Ende 1925 waren in Kalifornien 49791 Acker[1]) mit fruchttragenden Citronenbäumen und 5418 Acker mit jüngeren Bäumen

[1]) 1 acre = 40 Ar.

bepflanzt. 60% dieser Kulturen bestehen erst seit 1910. Im Jahre 1905 erreichte die Gesamtproduktion an Citronen dort 3344 Waggons und machte 38% des Gesamtverbrauchs der Vereinigten Staaten aus. 1910 wurden 45%, 1915 60%, 1920 70% und 1925 75 bis 85% des Gesamtverbrauchs der Vereinigten Staaten durch die Ernte in Kalifornien gedeckt. — Die Jahresproduktion an Citronen in Kalifornien betrug 1925 12500 Waggons[1]).

In Florida[2]) wurden in den Jahren 1920 bis 1924 fast 10000000 Pomeranzenbäume angepflanzt, von denen 1924 7306000 bereits Früchte trugen. Annähernd 30% der gesamten Jahresernte an Orangen und Citronen, die als Früchte nicht verkauft werden können, dienen jetzt zur Herstellung von Citronensäure, ätherischem Öl und andern Erzeugnissen[3]).

Die amerikanische Citronenöl-Produktion[4]), die 1919 15200 kg im Werte von 259000 RM. betrug, wird zur Zeit auf 100000 bis 125000 kg jährlich geschätzt. Demgegenüber steht die jährliche italienische Produktion mit 500000 bis 700000 kg.

Kalifornien gewinnt an süßem Pomeranzenöl schätzungsweise 25000 kg[4]), wovon 1924 fast 5000 kg nach England ausgeführt wurden[5]). Die Ausfuhr von süßem Pomeranzenöl nach Europa betrug im ersten Halbjahr 1929 nicht weniger als rund 16000 kg[6]).

3. Jamaica und die Kleinen Antillen. Auf Jamaica wird hauptsächlich süßes Pomeranzenöl hergestellt, besonders seit dem italienischen Erdbeben im Jahre 1908. Während des Weltkriegs machte die Produktion gute Fortschritte, ging dann aber wieder zurück[7]).

Ausgeführt wurden aus Jamaica 1926 42159 lbs. Pomeranzenöl im Werte von 74974 $, 1927 65694 lbs. im Werte von 111436 $[8]).

Eine ziemlich bedeutende Industrie ist die der Gewinnung von Citronensäure aus Limetten, die zu diesem Zweck auf ver-

---

[1]) La California del Sud. Nach Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 8 (1926), Nr. 8.

[2]) Parfum. moderne **20** (1927), 255.

[3]) Chem. Industrie **50** (1927), 490.

[4]) Ebenda **51** (1928), 592.

[5]) Perfum. Record **15** (1924), 255.

[6]) Chem. Industrie **52** (1929), 1100.

[7]) Ebenda **51** (1928), 648.

[8]) World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce, Washington **2** (1928), Nr. 18, S. 5.

schiedenen Inseln der Kleinen Antillen angebaut werden. Beim Eindampfen des Limettsaftes wird als Nebenprodukt das sehr minderwertige destillierte Limettöl, im Handel gewöhnlich „Oil of Limes" genannt, erhalten. Außerdem wird aber auch in geringeren Mengen das wertvollere gepresste Öl hergestellt, das man als „Oil of Limette" bezeichnet.

Das Zentrum der Limettölgewinnung ist Dominica, aber auch andere Inseln, wie Montserrat, St. Lucia, Grenada, Trinidad, Jamaica, Antigua, Nevis und Tobago produzieren nicht unbedeutende Mengen dieses Öls.

Eine Statistik der Gesamtproduktion von Britisch-Westindien existiert nicht. Nach einer Berechnung von H. Zander[1]) ergab die Gesamtausfuhr folgende angenäherte Zahlen:

Jahr	kg	Jahr	kg
1921 . . .	40 000 bis 42 000	1924 . . .	30 000 bis 32 000
1922 . . .	52 000 bis 54 000	1925 . . .	rund 30 000
1923 . . .	33 000 bis 35 000	1926 . . .	32 000 bis 33 000

Auf Martinique werden seit einigen Jahren Citronenbäume in steigendem Maße angebaut. Im Jahre 1925 wurden 19400 kg Citronenöl gegenüber 600 kg 1922 ausgeführt[2]).

4. Spanien. Die Produktion Spaniens an gepreßten Agrumenölen ist nur gering. Gewonnen wird hauptsächlich süßes Pomeranzenöl in den Distrikten Valencia und Malaga. Die Gesamterzeugung an diesem Öl wurde um das Jahr 1920 auf 10000 bis 15000 kg[3]), 1927/28 auf 25000 kg und 1928/29 auf 30000 kg[4]) geschätzt. Nach einer andern Quelle[5]) wird die Ausfuhr an Orangenöl mit 5000 kg angegeben.

585. Citronenöl.

Oleum Citri. — Essence de Citron. — Oil of Lemon.

Herkunft. Der Citronenbaum, *Citrus medica* L., subspec. *limonum* (Risso) Hook. f. (*C. limonum* Risso; *C. medica* β L.), wird seiner Früchte wegen hauptsächlich in den Mittelmeerländern

[1]) Weltproduktion u. Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 314.
[2]) Ebenda, S. 321.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 23.
[4]) Ebenda **1929**, 41.
[5]) Chem. Industrie **52** (1929), 578.

Italien, Spanien, Portugal, Südfrankreich, ferner in Kalifornien und Florida angebaut. Die Herstellung des ätherischen Öls aus den Fruchtschalen wird aber größtenteils in Italien betrieben, und hier, abgesehen von einem kleinen Bezirk in Kalabrien, nur auf Sizilien. Der Baum gedeiht auf dieser Insel am besten in den nach der Küste zu abfallenden Gebirgen, besonders in den Tälern, die eine künstliche Bewässerung der Citronengärten (Fig. 5 auf S. 19), wie dort die Anpflanzungen genannt werden, zulassen. Die Verbreitung des Baumes in Kalabrien und Sizilien ist auf der beigegebenen Karte (S. 8/9) ersichtlich.

Über die Kultur der Citronenbäume auf Sizilien und in Kalabrien berichtet A. H. Bennett[1]) folgendes: Bis etwa zur Mitte des letzten Jahrhunderts zog man die Agrumenbäume aus Samen oder Setzlingen. Als jedoch im Jahre 1862 zwei verheerende Krankheiten, die Gummi-Krankheit und die Wurzelfäule, die bestehenden Agrumengärten bis auf die bitteren Orangen vernichteten, fing man an, die Citronen- und andere Bäume durch Pfropfen auf die Stämme der bitteren, aus Samen aufgezogenen Orangen zu vermehren. Für das Wachstum der Bäume ist es vorteilhaft, sie öfter und nur leicht zu beschneiden. Sehr wichtig ist die Bearbeitung des Bodens, die mit dem Universalinstrument der sizilianischen Bauern, der *Zappa,* geschieht. Anfang Juni wird zum ersten Male gewässert. Man leitet das Wasser aus dem Graben in die *Conca,* indem man sie durch eine bald wieder zu versperrende Rinne mit dem Graben verbindet. Nach einem Monat wird die Bewässerung zum zweiten Mal in derselben Weise vorgenommen und die Erde in der *Conca* leicht gelockert. Weitere Bewässerungen finden im September und, wenn nötig, im Oktober statt. Die geschickte Versorgung mit Wasser ist neben einer guten Düngung der wichtigste Faktor bei der Kultur der Citronen. Hierdurch kann die schlimmste Krankheit der Citronenbäume, die Wurzelfäule *(marciume radicale)* vermieden oder geheilt werden.

Im fünften Jahre nach dem Propfen beginnt der Baum zu tragen und bringt dann etwa 200 Früchte. Ist er 15 bis 20 Jahre alt, so kann man 1000 Stück ernten, und ein ausgewachsener

[1]) Perfum. Record 13 (1922), 25.

Baum bringt 1700 bis 2000 Citronen[1]), nach andern Schätzungen sogar 3000 bis 5000[2]).

Man unterscheidet vier Erntezeiten[3]). Die Haupternte fällt in den Winter, sie dauert von November bis Anfang April; nur die Winterfrüchte, die *„Limoni“*, kommen in der Regel für die Ölgewinnung in Betracht. Durch künstliche Maßnahmen kann man die normalerweise im April und Mai stattfindende Blüte verschieben, indem man den Bäumen zunächst das Wasser entzieht und zu geeigneter Zeit eine ergiebige Bewässerung eintreten läßt. Man kann so drei Sommerernten erzielen, deren Früchte meist höhere Preise holen und nur in seltenen Fällen auf Öl verarbeitet werden. Die im April und Mai reifenden Citronen heißen wegen ihrer hellen Farbe *„Bianchetti“;* ihr Öl hat einen niedrigen Citralgehalt und ein schwaches Drehungsvermögen. Die *„Verdelli“* sind grünliche Citronen, die im Juni und Juli geerntet werden, während die Reifezeit der *„Bastardoni“* in den August oder Anfang September fällt.

Gewinnung. Das wichtigste Gebiet für die Gewinnung des Citronenöls auf Sizilien ist der Ätna-Bezirk, von Catania im Süden bis Giardini im Norden, von letzterem Ort bis Messina folgt der an zweiter Stelle stehende Bezirk Messina[4]). Hierauf kommt der Palermo-Bezirk, dessen Zentrum die Stadt gleichen Namens ist, und der sich von Ficarazzi im Osten bis Partinico im Westen erstreckt. Es folgt der im Südosten gelegene Siracusa-Bezirk von Avola im Süden bis Augusta im Norden, und schließlich der zwischen Messina und Palermo gelegene fünfte Bezirk, dessen Hauptzentrum die Stadt Barcellona ist.

---

[1]) A. S. Cheney, Lemon industry in Sicily. Americ. Perfumer **3** (1908), 160.

[2]) H. E. Burgess and J. F. Child, The lemon oil industry. Journ. Soc. chem. Industry **20** (1901), 1176.

[3]) Vgl. auch H. C. Holtz, Chem. Weekblad 18 (1921), 108.

[4]) Die folgenden Ausführungen sind zum Teil mehreren sehr ausführlichen, mit Abbildungen versehenen Abhandlungen über diesen Gegenstand entnommen. Es sind dies: U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington. Bulletin Nr. 160, 6. Oktober 1909. Italian lemons and their by-products. G. H. Powell, The Italian lemon industry. E. M. Chace, The by-products of the lemon in Italy. — E. M. Chace, The manufacture of flavoring extracts. Sonderabdruck aus Yearbook of Department of Agriculture for 1908, 337. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 25.

Die Haupterzeugungsorte sind folgende:

1. Ätna-Bezirk. Catania, Acireale, Giarre (nicht weit davon das Dorf Carrubba mit der größten Citronenölfabrik Siziliens, in der täglich mehrere hundert Pfund Öl gewonnen werden), Mascali, Fiumefreddo, Giardini.

2. Messina-Bezirk. Santa Teresa, Roccalumera, Scaletta, Zanglea, Galati, Tremestieri, Mili, Contesse, Messina und eventuell noch Bauso und Rometta.

3. Palermo-Bezirk. Palermo, Monreale, Ficarazzi, Partinico, Carini und Cinisi.

4. Siracusa-Bezirk. Avola, Siracusa, Floridia, Priolo, Augusta und Melilli.

5. Barcellona-Bezirk. Barcellona, Patti und Santa Agata di Miletello.

Ein kleiner, auf dem Festland in Kalabrien, gelegener Distrikt hat nur insofern Interesse, als das Öl dort nur mit der Maschine gepreßt wird.

Von der gesamten Citronenernte Italiens lieferte um das Jahr 1920 Sizilien etwa 88 %, Kalabrien 4 %, Kampanien 3,5 %, Apulien und Ligurien je 2 % und Sardinien 0,5 %[1]). Die meisten Früchte werden ausgeführt, und nur ein Teil wird auf ätherisches Öl verarbeitet. In Palermo sind $^{9}/_{10}$, in Siracusa $^{6}/_{10}$ und in Catania $^{4}/_{10}$ der vorhandenen Agrumenbäume Citronen.

Die Fabrikation dauert gewöhnlich von Dezember bis Ende März, ganz vereinzelt bis in den Mai hinein, nur im Bezirk von Palermo, wo man später anfängt, wird oft bis zum Juni gepreßt. Bei Siracusa setzt die Campagne schon früher ein und währt hier etwa vom 15. Oktober bis 15. April. Es werden alle Citronen auf Öl verarbeitet, die zum Versand nicht geeignet sind. Die Ölgewinnung geschieht nach drei verschiedenen Verfahren, der Halbierungsmethode, der Drittelungsmethode und der Maschinenmethode. Unmittelbar vor der Verarbeitung werden die Früchte kurze Zeit in Wasser gelegt, wodurch die Ölzellen bei der späteren Behandlung leichter platzen.

Nach der Halbierungs- oder *Scorzetta*-Methode (Fig. 6 auf S. 27) arbeitet man im Ätna-, Messina- und Siracusa-Bezirk sowie in Patti und St. Agata di Miletello. Die Frucht wird hierbei

---

[1]) H. C. Holtz, Chem. Weekblad **18** (1921), 108.

mit einem besonderen Messer (Fig. 2) entweder längs oder quer in die beiden Hälften zerschnitten, ersteres dann, wenn die Schale noch weitere Verwendung finden soll. Das Fruchtfleisch entfernt man mit einer Art Löffel (Fig. 3) und läßt nun die ausgehöhlten Schalenhälften vor der weiteren Verarbeitung auf Öl mit Wasser befeuchtet 4 bis 5 Stunden oder auch über Nacht stehen, was das Auspressen des Öls erleichtern und die Ausbeute erhöhen soll (Fig. 7 auf S. 35).

Während diese Arbeiten meist von Frauen und Kindern ausgeführt werden, wird das Auspressen des Öls von Männern

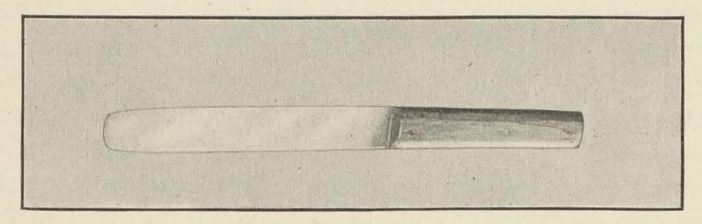


Fig. 2.

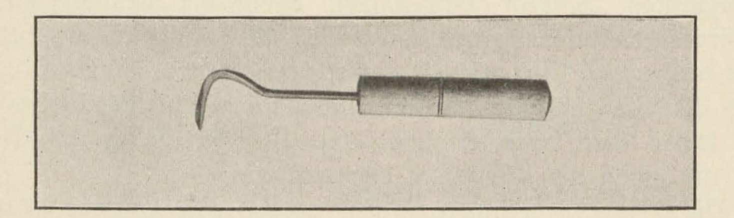


Fig. 3.

besorgt (Fig. 8 auf S. 37 und Fig. 9 auf S. 41). Die Arbeitszeit dauert von 2 Uhr Nachts bis Mittags. Die Männer sitzen dabei auf niedrigen Schemeln und haben vor sich einen irdenen Topf (Fig. 4) von etwa 20 bis 25 cm Höhe und ebensolchem Durchmesser. Er hat an der einen Seite einen Ausguß und unmittelbar darunter eine kleine Vertiefung, die dazu dient, beim Abgießen des Öls das Wasser und die Rückstände zurückzuhalten. Quer über der Mitte des Topfes liegen ein etwa 2 bis 3 cm starkes Stück Bambusrohr und hierüber drei Schwämme, zunächst ein flacher, dann ein etwas dickerer und schließlich ein beutelförmiger, in den die Citronenschale mit der rechten Hand hinein-

gedrückt wird, während die linke den Schwamm preßt. Die Schale wird dann ein wenig gedreht, von neuem gepreßt und das drei- bis viermal wiederholt. Dieser Vorgang spielt sich so schnell ab, daß die ausgepreßten Schalen fast ununterbrochen in den dazu bestimmten Korb fliegen. Bei längsgeschnittenen Citronenschalen wird an Stelle des becherförmigen ein großer runder Schwamm benutzt. Nachdem ein solcher Schwamm ungefähr 10 Tage gedient hat, verliert er seine Brauchbarkeit, er ist nun spröde und außer Stande, noch länger Öl aufzusaugen.

Das Öl wird vorsichtig von dem Wasser und den Rückständen abgegossen, letztere beiden werden durch ein Tuchfilter voneinander getrennt und aus den im Verlauf mehrerer Tage gesammelten Rückständen die letzten Ölanteile mit einer Handpresse abgepreßt. Dieses *„Fece"* genannte Öl ist von geringer Qualität und weniger angenehmem Geruch; es wird nicht für sich verkauft, sondern mit dem übrigen Öl vermischt. Diese Gewinnungsart, nach der die Früchte, wie beschrieben, halbiert werden, hat den Vorteil, daß die bearbeiteten Schalen nicht zerbrechen, sondern das ursprüngliche Ansehen behalten und als sogenannter *„Salato"* eingesalzen exportiert werden können. Außerdem bleibt der ganze innere Teil der Frucht unversehrt und kann besser auf Citronensaft verarbeitet werden, als dies bei den nach der *Spugna*-Methode behandelten Fruchtschnitten möglich ist. Diese sind nach erfolgter doppelter Pressung auf Öl und Saft nur noch als Viehfutter verwendbar.

Die Drittelungsmethode *(Processo alla spugna)* ist neben der Halbierungsmethode in Palermo und Barcellona gebräuchlich. Sie unterscheidet sich von der eben beschriebenen fast nur durch die Vorbereitung der Citronen. Die Schale wird in drei Längsstreifen von der Frucht heruntergeschnitten, wobei einerseits ziemlich viel Fruchtfleisch mitgenommen wird, während andrerseits an den Enden der geschälten Frucht etwas Schale zurückbleibt. Man erzielt auf diese Weise also eine weniger vollkommene Trennung von Schale und Fruchtfleisch als bei dem erstgenannten Verfahren. Beim Pressen wird hier kein becherförmiger, sondern ausschließlich ein großer runder Schwamm benutzt, der über den beiden andern liegt, und gegen den die Schale flach angedrückt wird. Da den Schalen, wie gesagt, noch etwas Fruchtfleisch anhaftet, so sammelt sich hierbei naturgemäß



Die Fabrikations-Gebiete
der
Orangen-, Citronen- und Bergamott-Essenz
in
Kalabrien und Sizilien
Maßstab 1:1 100 000.
Italienische Meilen.
Kilometer.
Eisenbahnen im Betrieb.
im Bau.
Fahrstrassen.
Telegraphen Kabel.
Leuchttürme
Erläuterung:
(KALABRIEN)
Bergamott-Gebiete
Citronen-Essenz
Bergamott-Essenz
Orangen-Essenz
Erläuterung:
(SIZILIEN)
Orangen-Essenz
Citronen-Essenz
TYRRHENISCHES MEER
MITTELLÄNDISCHES MEER
JONISCHES MEER
LIPARI
Östl. Länge v. Greenwich
PALERMO
MESSINA
CATANIA
Siracusa
Augusta
Trapani
Marsala
Girgenti
Caltanissetta
Castrogiovanni
Licata
Terranova di Sic.
Vittoria
Comiso
Ragusa
Modica
Noto
Avola
Taormina
Acireale
Cefalù
Termini Imerese
Bagheria
Monreale
Corleone
Sciacca
Castelvetrano
Mazzara del Vallo
Alcamo
Nicosia
Caltagirone
Lentini
Melilli
Reggio
Gerace
Palmi
Nicotera
Scilla
Bagnara
Melito
Milazzo
Barcellona
Golfo di Catania
Golfo di Patti
Golfo di Castellammare
Il Faro od. Str. v. Messina
M. ETNA
Le Madonie
Salina
Vulcano
Alicuri
Filicuri



eine größere Menge von Citronensaft und Preßrückstand an als bei den andern Arbeitsarten; das auf diese Weise gewonnene Öl hat aber den Vorzug, daß es sich besser filtrieren läßt und länger klar bleibt, was darauf zurückgeführt wird, daß eine Menge in dem Öl gelöster Stoffe, die sich sonst später abscheiden, sogleich durch die Citronensäure koaguliert und aus dem Öl entfernt wird.

Eine Maschine, die die gedrittelten Citronenschalen auspreßt, ist auf S. 25 beschrieben.

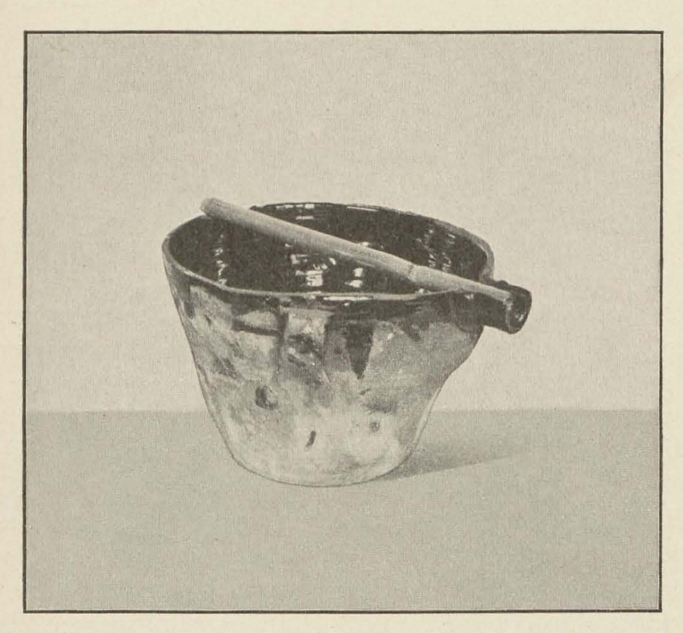


Fig. 4.

Das noch in den Rückständen enthaltene Öl wird in Palermo und Barcellona nicht durch Abpressen, sondern durch eine primitive Wasserdestillation gewonnen. Man erhält so ein ganz minderwertiges, unangenehm riechendes, farbloses Öl, das dem gepreßten Öl zugemischt wird.

1000 Citronen geben beim Pressen 320 bis 640 g Öl (im Durchschnitt 475 g), oder zu 1 kg Öl sind 3100 bis 1550 Citronen notwendig. Grüne Früchte sollen mehr Öl geben als reife.

Den Ölgehalt der Citronen [1]) stellten Schimmel & Co. durch

[1]) Vgl. auch S. 4.

Destillation mit Wasserdampf im Vakuum fest, wobei sie folgende Werte erhielten:

Gehalt der Citronen an äußerer Schale	Ölgehalt berechnet auf	
	die ganze Citrone	die frische äußere Schale
14,5 %	0,1 %	0,7 %
18,5 %	0,18 %	1,0 %
18,0 %	0,3 %	1,7 %
18,8 %	0,3 %	1,6 %
14,3 %	0,21 %	1,4 %

Getrocknete expulpierte Citronenschalen gaben bei einfacher Dampfdestillation 6,67 % Öl.

Gewinnung mit Hilfe von Maschinen[1]). Das Bestreben, die recht schwierige und in den meisten Ländern viel zu teure Handarbeit bei der Gewinnung der Agrumenöle durch Maschinenkraft zu ersetzen, hat zur Konstruktion mehrerer Apparate geführt, mit Hilfe derer man Citronen, Pomeranzen, Bergamotten und Limetten auf Öl verarbeiten kann. Am besten gelingt dies bei den kugelrunden oder ovalen Früchten der Pomeranzen, Bergamotten und Limetten. Bei den Citronen war es wegen ihrer unregelmäßigen Gestalt (durch die „Zitze" bedingt) nicht möglich, alles Öl aus den Schalen auszupressen.

Von den Apparaten hat sich die „Macchina" oder „Gangeri Maschine"[2]) am längsten gehalten, sie ist auch heute noch in Kalabrien in Gebrauch, wo mit ihr außer Bergamottöl etwa 5 % des dort erzeugten Citronenöls gewonnen werden. Dieses Öl ist stärker gefärbt als das durch Handpressung hergestellte und soll größtenteils zur Verfälschung von Bergamottöl benutzt werden oder auch, um helle Öle dunkler zu färben.

Die Beschreibung der Macchina ist bei Bergamottöl auf S. 88 zu finden.

Inwieweit sich die andern hier aufgeführten Apparate und Gewinnungsverfahren in der Praxis durchgesetzt haben und technisch benutzt werden, entzieht sich der Kenntnis. Das häufige

[1]) Anmerkung während der Korrektur. In dem soeben erschienenen Werk von Carlo Rodanò, Industria e Commercio dei Derivati Agrumare. Milano, Ulrico Hoepli 1930, sind die verschiedenen in Italien gebräuchlichen Maschinen beschrieben und abgebildet.

[2]) Sie ist von Nicola Barilla um das Jahr 1840 erfunden worden.

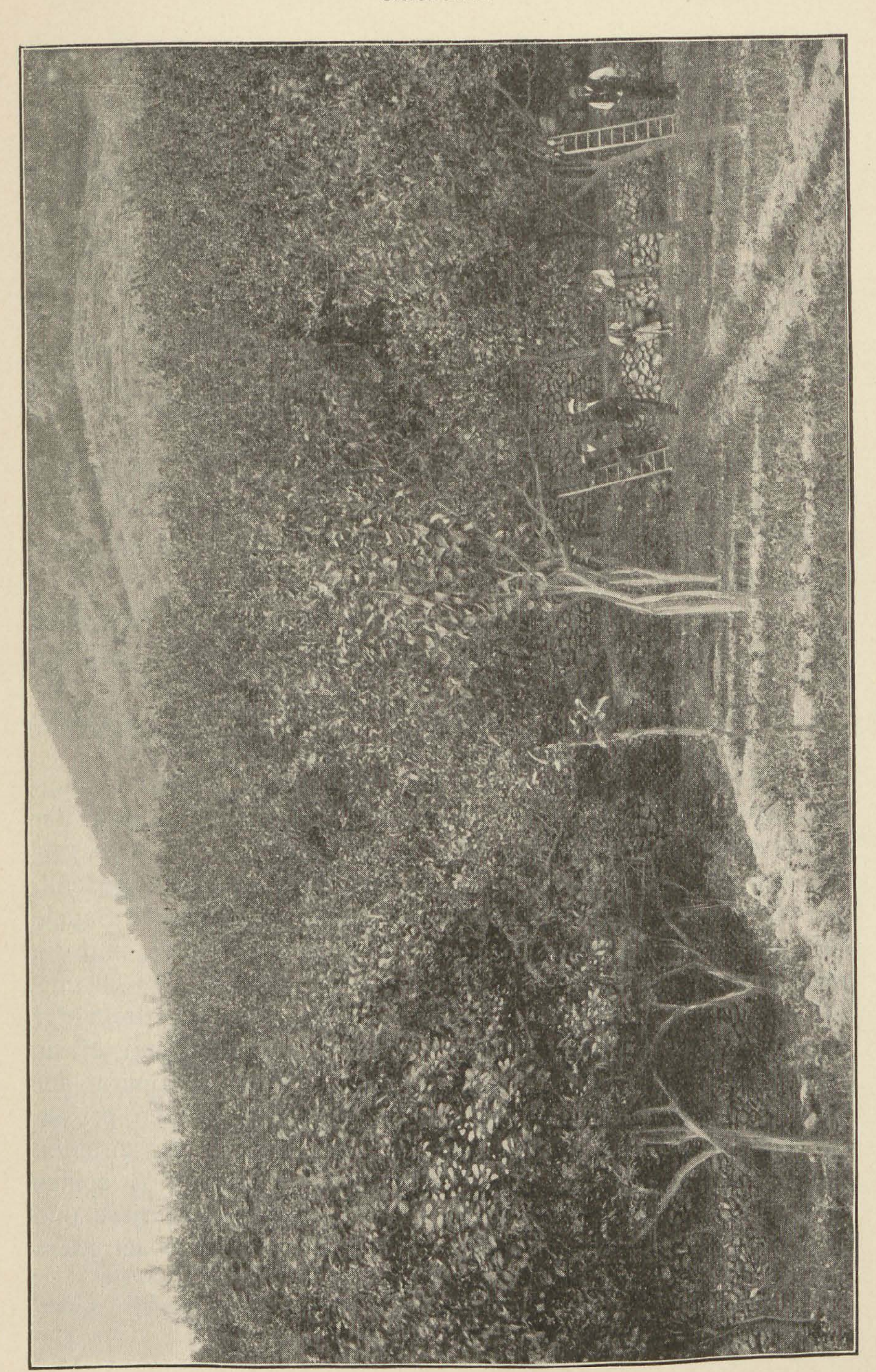


Fig. 5.
Citronengarten im Messinaer Bezirk.

Auftauchen von neuen Konstruktionen zeigt, daß das Problem bisher noch nicht befriedigend gelöst wurde.

Maschine des U. S. Dept. of Agriculture zum Schälen von Citrusfrüchten. Der durch das Am. Patent 1186317 geschützte Apparat ist von der nordamerikanischen Ackerbaubehörde konstruiert worden. Mit seiner Hilfe kann ein Arbeiter in einer Stunde 2 Tonnen Orangen oder 3 1/2 Tonnen Pompelmusen schälen. Dabei werden die Ölzellen geöffnet, und die Schale verläßt die Maschine in fein zerkleinertem Zustande, sodaß sie sofort weiter verarbeitet werden kann. Die übrige Frucht findet zur Herstellung von Marmelade oder Orangensirup Verwendung.

Die Maschine besteht nach einer mit 5 Abbildungen versehenen Beschreibung von S. C. Hood[1]) aus folgenden vier wesentlichen Teilen:

1. Einer sich schnell drehenden, 11 Fuß langen Trommel, welche die Schale von der Frucht abschabt,

2. einer ebenso langen, spiraligen Schaltungsspindel, welche die Frucht an der Trommel entlang bewegt und die Schalen entfernt,

3. einem besonders konstruierten Tisch, der als Unterlage für die Früchte beim Durchgang durch die Maschine dient,

4. einer Vorrichtung, um den Zwischenraum zwischen Trommel, Spindel und Tisch je nach der Größe und Gestalt der Früchte zu verändern.

Beim Gebrauch der Maschine hat es sich herausgestellt, daß die vom ersten Längsdrittel der Trommel entfernte Schale 76 % des Öls, die vom zweiten Drittel ungefähr 23 % und die vom letzten Drittel gewonnene Schale weniger als 1 % Öl enthält. Deshalb wird nur die von den ersten zwei Dritteln der Trommel erhaltene feine Masse weiter verarbeitet, mit etwas Wasser verrührt und in einem besonderen Vakuumapparat der Destillation unterworfen. Die besten Resultate werden erzielt, wenn man die Blase von außen erhitzt und gleichzeitig direkten Dampf anwendet. Das destillierte Öl wird mit 20 % seines Gewichtes frischer, nicht ausgezogener Schale mazeriert und filtriert. Nach dieser Behandlung hat das Öl eine citronen-

---

[1]) U. S. Dept. of Agriculture, Bull. 399 v. 16. XII. 1916.

gelbe Farbe mit einem leichten bräunlichen Schein, einen sehr feinen Geruch und den charakteristischen aromatischen Geschmack nach Orangen.

Da während der Mazeration ungefähr 10 % des destillierten Öls von den frischen Schalen zurückgehalten wird, preßt man den Filterrückstand aus und unterwirft den Preßkuchen der Wasserdampfdestillation. Auf diese Weise kann fast sämtliches in der Schale vorhandene Öl gewonnen werden. Um das als dicke Emulsion erhaltene, ausgepreßte Öl von dem Wasser zu trennen, gibt man zu der auf 90° im Wasserbade erhitzten Flüssigkeit ein Zehntel ihres Volumens einer 10 %igen Gelatinelösung und ein Viertel ihres Volumens einer 10 %igen Tanninlösung. Dabei koaguliert der emulgierend wirkende Körper, und das ätherische Öl kann durch Abpressen ohne Verlust gewonnen werden. Als billige Tanninquelle erwies sich das Rhizom von „saw palmetto", einer Palme, das ungefähr 7,6 % Tannin enthält.

	Farbe	Geruch	$d_{25°}$	$[\alpha]_{D25°}$[1]	Abdampf-rückstand
Italienisches Öl . .	Citronengelb	Charakteristischer Orangengeruch	0,8415	+115°6'	1,73 %
Florida: Destilliertes Öl .	Citronengelb mit schwach braunem Schein	Ebenso	0,8423	+115°18'	2,10 %
Florida: Gepreßtes Öl .	Rötlichgelb	Charakteristischer Orangengeruch; Fruchtaroma	0,8445	+109°36'	2,90 %

Eine angeblich neue Maschine (Davenport), die sich aber nicht von der von Hood oben beschriebenen unterscheidet, wird von der Gesellschaft „Ecuelles Ltd." (nach der Erfindung von zwei Pflanzern in Westindien) in drei verschiedenen Größen gebaut. Nach P. Mirgodin[2]) erhält man mit ihr 0,5 bis 1,0 Unzen (1 Unze = 28,35 g) Citronenöl oder 2 bis 3 Unzen Orangen- und Limettöl pro bushel (1 bushel = 36,35 l).

Verfahren von A. H. Bennett[3]). Es beruht auf der gleichzeitigen Gewinnung von Saft und Öl und Trennung der beiden Flüssigkeiten durch Zentrifugieren.

---

[1]) Hieraus würde sich als ursprüngliche Drehung berechnen: α_D +96° 51', α_D +97° 7' und α_D + 92° 33'.

[2]) Parfum. moderne **14** (1921), 257.

[3]) Perfum. Record **13** (1922), 208. Diese Arbeitsweise hat sich nicht bewährt. Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 49.

Die ganze Frucht wird gewaschen und in einer aus zwei Rollen bestehenden Mühle zerquetscht, während ein feiner Wasserstrahl die zerquetschte, breiartige Masse auf ein hölzernes Gitter spült. Das durch das Gitter fließende Gemisch von Öl, Saft und Wasser vereinigt man mit der durch Pressen der festen Rückstände gewonnenen Flüssigkeit. Das Gemisch wird hierauf durch ein feinlöcheriges Aluminiumsieb filtriert und durch Zentrifugieren in Öl und Saft getrennt. Die ganze Maschine betreibt ein Motor von vier Pferdekräften.

Verde- und Vinci-Maschinen. Ebenfalls mit Hilfe von Wasser arbeiten die Verde- und die Vinci-Maschinen[1]. Die in Palermo erfundene „Verde-Maschine" besteht aus einem mit feinen Zähnen versehenen Rade, das sich in einer ebenfalls mit Zähnen versehenen Umkleidung dreht. Die Citronen werden zwischen Umkleidung und Rad in eine rollende Bewegung versetzt, wobei das ätherische Öl ausgepreßt wird. Gleichzeitig spült ein Wasserstrahl das austretende Öl in einen Behälter, aus dem man es mit einem Schwamm von der Flüssigkeit abschöpft. Bei diesem Verfahren müssen stets gleich große Citronen verwendet werden. Gewöhnlich besteht eine Anlage aus 5 Maschinen, die für fünf verschiedene Fruchtgrößen passen. Mitunter trennt man das Öl auch durch Zentrifugieren von der wäßrigen Flüssigkeit. Die Methode hat, ebenso wie die von Bennett, den Nachteil, daß sich Bestandteile des Öls (z. B. Citral) im Wasser lösen, und daß die Berührung mit Wasser die Qualität sehr verschlechtert.

Die „Vinci-Maschine", die man in Messina zuerst verwendete, und die sich nach Druess[1] von allen maschinellen Verfahren noch am besten bewährt haben soll, ähnelt im Prinzip der Verde-Maschine. Die Früchte brauchen ihrer Größe nach nicht ausgesucht zu werden; jedoch zerreißen bei der Verarbeitung etwa 20 %, was auch einen Verlust bedeutet. Das gewonnene Gemisch von Öl und Wasser wird mit einem „Alfa-Laval"-Zentrifugator in die Bestandteile getrennt.

Die Verfahren, bei denen das Öl mit viel Wasser in Berührung kommt, haben den Nachteil, daß sich hierbei die Qualität des Öls, wie u. a. auch P. Leone[2]) festgestellt hat, verschlechtert. Er wies zunächst nach, daß bei

---

[1]) W. V. Druess, Chem. and met. Eng. **32** (1925), 314.

[2]) Sulla essenza di limone estratta in presenza d'aqua. Estratto dal Giornale di Chimica Industriale ed Applicata. Novembre **1920**.

Citronenölen, die er mit der 6-, 20- und 40-fachen Menge Wasser geschüttelt hatte, das spezifische Drehungsvermögen ständig zunahm, während Dichte und Citralgehalt in entsprechender Weise abnahmen. Nur sehr wenig verändert wurden dagegen die Konstanten des Öls, wenn man es mit Wasser schüttelte, das schon mit Citronenöl gesättigt war.

Welchen Einfluß die Wasserbehandlung auf die Qualität des Öls hat, ist am besten aus folgender Zusammenstellung zu ersehen, welche die Konstanten der nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Öle wiedergibt. Das Ausgangsmaterial war dasselbe:

Citronenöl gewonnen nach dem:	d_{15°	α_{D20°	Citralgehalt[1]	Abdampfrückstand
Spugna-Verfahren . . .	0,8583	+60° 20′	4,25 %	2,90 %
Wasser-Verfahren . . .	0,8576	+60° 32′	3,90 %	2,95 %

Leone empfiehlt, bei der neuen Methode nur mit Citronenöl gesättigtes Wasser zu verwenden, da dann die Beschaffenheit des gewonnenen Produktes weniger unter der Behandlung leiden soll.

Bertè[2]) schlägt vor, an Stelle des Wassers bei der Gewinnung eine andre, wenig kostspielige und leicht wiederzugewinnende Flüssigkeit, z. B. das Dichloräthylen, anzuwenden.

Wie Liotta[3]) mitteilt, hatte ein solches nach dem Verfahren von Lo Verde mit Dichloräthylen an Stelle von Wasser gewonnenes Citronenöl einen verhältnismäßig hohen Estergehalt und im übrigen alle Eigenschaften des nach dem Schwammverfahren gewonnenen Produktes.

Cannavò-Maschine. Nach demselben Prinzip wie die „Verde“- und die „Vinci-Maschine“ arbeitet die Cannavò-Maschine[4]). Sie besteht im wesentlichen aus einem Hohlzylinder, in dem sich zentral eine mit eisernen Spitzen versehene zylinderförmige Achse befindet. Die Früchte werden in den Raum zwischen Achse und Außenwand getan und durch die Rotation der Achse an der Oberfläche gequetscht und zerschabt. Gleichzeitig läßt man über die Achse einen Wasserstrahl fließen, der die zerkleinerten Schalenteile und das ätherische Öl mit sich fort nimmt. Man gibt dann die Flüssigkeit in Separatoren und trennt das sich abscheidende ätherische Öl ab. Dieses enthält 20 bis 25 % zu wenig Citral, das zum Teil von dem Spülwasser gelöst wird, und ist reich an Fremdstoffen. So beträgt der Ab-

[1]) Die Bestimmungsmethode ist nicht angegeben.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **5** (1923), 73.
[3]) Ebenda 24.
[4]) Chemist and Druggist **110** (1929), 134, 234, 308.

dampfrückstand des Öls 4 bis 9 %. Das aus dem grün gefärbten Rohöl gewonnene Destillat verwendet man häufig — ebenso wie die bei der Herstellung von terpenfreiem Öl abfallenden Citronenölterpene —, um handgepresstes Citronenöl zu verschneiden bzw. zu verfälschen. Der fehlende Citralgehalt wird dann durch Lemongrasöl-Citral ergänzt.

Macchina speciale. Auf demselben Prinzip wie der Cannavò-Apparat beruht die *„Macchina speciale"*, die aber größere Mengen auf einmal zu bearbeiten gestattet, und die sich seit 1928 auf Sizilien eingeführt hat[1]). Sie besteht aus einem Kasten mit rechteckigem Boden und nach innen geneigten, mit Reibflächen versehenen Wänden. Unten im Kasten befinden sich 2 Rollen, die mit kleinen Zähnen besetzt sind und sich in derselben Richtung drehen. Die von oben in den Kasten gegebenen Citronen werden von den Rollen ständig gedreht, so daß die Fruchtschalen an den schiefen Wänden abgerieben werden. Gleichzeitig läuft von oben Wasser über die Früchte und nimmt die Schabsel und das ätherische Öl mit sich. Man läßt die dickliche Flüssigkeit in Gefäße laufen und darin solange stehen, bis sich das Öl von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt hat. Letztere verwendet man nach Entfernen der festen Bestandteile wiederum als Spülflüssigkeit. Einige mit der *Macchina speciale* 1928/29 gewonnene Citronenöle hatten im Vergleich zu einigen nach andern Methoden erhaltenen Ölen desselben Jahres folgende Konstanten:

Ort	Gewinnungsweise	$d_{15°}$	$\alpha_{D15°}$	Citralgehalt	Abdampfrückstand
Acireale . .	Pressen mit der Hand . .	0,8580	+ 64,26°	4,58 %	2,32 %
	Macchina speciale	0,8594	+ 62,89°	3,42 %	4,43 %
Avola . . .	Pressen mit der Hand . .	0,8578	+ 68,56°	4,64 %	3,24 %
	Macchina speciale	0,8585	+ 67,70°	3,01 %	4,85 %
	Macchina Cannavò	0,8585	+ 67,37°	4,16 %	3,87 %

Die Aufstellung zeigt, daß bei den maschinell gewonnenen Ölen die Drehung und der Abdampfrückstand hoch und der Citralgehalt gering sind.

Macchina sfumatrice von G. Ajon[2]). Sie ist so eingerichtet, daß die von der Pulpa befreiten Citronenschalen zwischen

---

[1]) Chemist and Druggist **111** (1929), 289.

[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **4** (1922), 136; **5** (1923), 110; Profumi italici **3** (1926), 237.

zwei gespannten, verhältnismäßig weitmaschigen Drahtnetzen in eine rotierende Bewegung versetzt, zusammengedrückt und ausgepreßt werden können. Das ausgepreßte Öl wird, soweit es nicht freiwillig abfließt, durch dicke Schwämme von den Fruchtschalen entfernt. Mit Hilfe dieser Maschine, mit der 1000 Citronen in 25 bis 30 Minuten verarbeitet werden können, erhält man nach Ajon ein erstklassiges Öl in einer besseren Ausbeute als nach dem Schwammverfahren (Pressen der Schalen mit der Hand).

Die Zona-Maschine. Eine Modifikation der *Spugna*-Methode[1]) zur Gewinnung von Citronenöl findet nach G. L. Brandt[2]) in den Landbezirken außerhalb Messinas Anwendung. Die Schalen der Citronen werden dort mit Hilfe der sogenannten *Zona*-Maschine ausgepreßt. Mittels eines Hebels drückt man ähnlich wie bei der *Spugna*-Methode die Fruchtschalen gegen einen auf einer Metallplatte befestigten sackförmigen Schwamm. Die ausgepreßte Flüssigkeit wird in einer verzinnten Kupferschale aufgefangen. Während das Pressen mit der Hand ziemliche Kraft erfordert und fast nur von Männern ausgeführt wird, können die *Zona*-Maschine Frauen und Kinder bedienen. Menge und Beschaffenheit des nach diesem Verfahren gewonnenen Öls sollen denen der handgepreßten Öle gleichkommen[3]).

Die Ando-Maschine[4]). Diese Maschine besteht aus einer bronzenen, in geeigneter Weise befestigten Scheibe von 1 m Durchmesser, auf der in einer Entfernung von je 20 mm voneinander dicke, paraboloidartige Erhöhungen (ähnlich wie Revolvergeschosse) angebracht sind. Darüber befindet sich eine zweite, auf der Unterseite gleichfalls mit Erhöhungen versehene Scheibe, die um eine vertikale Achse 30 Umdrehungen in der Minute machen kann. Die Citronen, von denen 250 auf einmal in die Maschine gegeben werden können, gelangen zwischen die beiden Scheiben und erleiden eine zweifache Umdrehung, einmal um die Achse der Scheibe, dann um sich selbst. Dabei wird durch den ständigen Druck der kleinen Erhebungen auf die Oberfläche

---

[1]) Siehe S. 16.

[2]) Department of Commerce, Washington, Special Circular Nr. 41.

[3]) Die Tatsache, daß bei weitem das meiste Citronenöl auf Sizilien durch Pressen mit der Hand gewonnen wird, läßt auf hier nicht erwähnte Nachteile der *Zona*-Methode schließen.

[4]) G. Romeo, Profumi italici 3 (1925), 304.

der Früchte das Öl ausgepreßt, ohne daß die Schalen dabei zerkratzt werden. Das ausfließende Öl sammelt man zusammen mit einer zwischen die beiden Scheiben geleiteten Waschflüssigkeit. Die Zusammensetzung der letzteren gibt der Erfinder nicht bekannt, doch vermutet Romeo, daß eine wäßrige Salzlösung vorliegt, in der die Aldehyde des Citronenöls so gut wie unlöslich sind. Die Verarbeitung von 250 Citronen dauert, einschließlich Ein- und Ausfüllen, 90 Sekunden.

Während 1924 noch 80 bis 90 % der Gesamtproduktion an handgepreßten Citronenölen hergestellt wurden[1], scheint nach neueren Nachrichten[2] die Gewinnung auf maschinellem Wege Fortschritte zu machen.

Gewinnung durch Destillation im Vakuuum mit Wasserdampf. Wenn auch das Verfahren der Herstellung der Agrumenöle durch Pressung den großen Vorzug hat, daß die Öle dabei keiner höheren Temperatur ausgesetzt und demnach alle Bestandteile in dem Zustand erhalten werden, wie sie in der Pflanze vorhanden sind, so hat diese Gewinnungsweise doch zwei nicht zu unterschätzende Nachteile; erstens ist sehr viel teure Menschenarbeit dazu nötig, und zweitens bleibt in den Schalen eine große Menge Öl zurück, das verloren geht. Da der gewöhnliche Weg, den man sonst zur Herstellung der ätherischen Öle benutzt, nämlich die Destillation mit Wasserdampf bei Atmosphärendruck, bei den Agrumenfrüchten nicht anwendbar ist, weil schlecht riechende und wenig haltbare Produkte erhalten werden, so lag es nahe, die Destillation im Vakuum zu versuchen.

Nach einem den Professoren Peratoner und Scarlata geschützten Verfahren werden die Citronen kleingeschnitten, gepreßt und so fest ausgedrückt, daß der Saft auch das durch Zerreißen der Schalenzellen frei gewordene Öl mit sich führt. Die saure Flüssigkeit wird einer Destillation unter Minderdruck unterworfen, und zwar bei einer Destillationstemperatur von höchstens 60°. Den vom Öl befreiten Destillationsrückstand verarbeitet man auf Citronensäure.

Ein so gewonnenes, der Firma Schimmel & Co. übersandtes Öl verhielt sich folgendermaßen: Farblos, d_{15° 0,8542,

---

[1]) Department of Commerce, Washington, Special Circular Nr. 41.

[2]) Chemist and Druggist 110 (1929), 134, 234.



Fig. 6.
Halbieren der Citronen (Palermo).

α_{D20° + 61° 43′, α_D der ersten 10 % des Destillats + 57° 45′, n_{D20° 1,47426, Citral (Phenylhydrazinmethode) 3,6 %, Abdampfrückstand 0,4 %.

Patanè und Garelli[1]) haben nach diesem Verfahren Versuche im chem.-pharm. Institut der Universität Palermo angestellt und die Resultate mit denen verglichen, die sie nach der alten Methode durch Handpressung erhalten haben. Sie erhielten bei Parallelversuchen durch Destillation 0,12 und 0,136 %, durch Handpressen 0,115 und 0,16 %. Beide Gewinnungsarten sind hiernach, was die Ausbeute anbelangt, nicht wesentlich voneinander verschieden.

Schimmel & Co.[2]) haben das Verfahren nachgeprüft und sind dabei zu wesentlich höheren Ausbeuten gekommen, indem sie folgendermaßen verfuhren. Nachdem von den Citronen die gelbe, das ätherische Öl enthaltende Schicht abgeschält war, wurden die so erhaltenen dünnen Schalen in einer Maschine so fein wie irgend möglich zerrissen und zermalmt. Der ölreiche Brei wurde reichlich mit Wasser versetzt und die dünnflüssige Masse ohne vorheriges Auspressen unter einem Druck von 50 bis 60 mm destilliert, bis das Destillat nicht ein einziges Öltröpfchen mehr enthielt. Bei der Destillation war jede indirekte Heizung mit Manteldampf vermieden und nur direkt in die Flüssigkeit einströmender Wasserdampf verwendet worden. Das erhaltene Destillationswasser wurde nicht kohobiert, sondern fand zur Verdünnung des Schalenbreies bei der nächsten Destillation Verwendung.

Auf diese Weise erhielten Schimmel & Co. 0,3 % Öl vom Gewicht der Citronen. Das Öl hatte reinen Geruch und folgende Eigenschaften:

d_{15° 0,8551, α_D + 55° 30′, α_D der ersten 10 % des Destillats + 48°, Citral 3,4 %,
d_{15° 0,8547, α_D + 56° 22′, α_D „ „ 10 % „ „ + 50° 4′ „ 4,5 %.

Je höher die Destillationstemperatur gehalten wird, um so günstiger verläuft die Destillation, um so leichter ist eine Steigerung der Ausbeute zu erreichen, aber um so mehr leidet auch der Geruch des Öls. Anderseits gewährleistet eine niedrige Temperatur

---

[1]) Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio. Anno IX, Serie C, fascicolo 9, S. 21.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 60.

zwar reinen Ölgeruch, erschwert aber die Verdampfung, so daß weniger Öl, besonders weniger von dem schwerer flüchtigen Citral überdestilliert.

Nach einem amerikanischen Patent von F. A. Mc. Dermott[1]) kann das Öl von Agrumenfrüchten, insbesondere von Orangen und Citronen, in folgender Weise gewonnen werden: Die vom Fruchtfleische befreiten, in drei oder vier Teile zerschnittenen Schalen werden bei niederer Temperatur vorsichtig an der Luft in der Weise getrocknet, daß soviel Wasser wie möglich entweichen kann, ohne daß ätherisches Öl verloren geht. Dies ist möglich, da das ätherische Öl von den Zellwänden zurückgehalten wird, während das Wasser eher durch die Wände diffundieren und dann verdunsten kann. Hierauf werden die Schalen noch weiter zerschnitten, in einigen Fällen nochmals vorsichtig getrocknet und dann in fein gemahlenem Zustande im Vakuum der Dampfdestillation unterworfen. Vergleichende Versuche haben ergeben, daß die besten Ergebnisse erzielt wurden, wenn man die Fruchtschalen vor der Destillation nicht nur nicht mit Wasser anrührte, sondern wenn man möglichst viel von dem in ihnen enthaltenen Wasser entfernte.

Das auf diese Weise gewonnene, fast farblose Öl soll an Feinheit (Geruch und Geschmack) alle nach den bekannten Methoden erhaltenen Produkte übertreffen. Da meist große Nachfrage nach gefärbten Ölen besteht, mazeriert man die zerkleinerte äußerste Haut der Früchte einige Zeit in dem destillierten Öle, bis es die gewünschte charakteristische Farbe angenommen hat.

Ein Apparat zur Isolierung von Citrusölen im Vakuum wurde auf dem dritten „Nationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie" in Florenz (1929) von B. Melis und R. Lo Cascio beschrieben. Das Verfahren beruht darauf, daß man das ätherische Öl durch Verletzen und Pressen der Fruchtschalen und gleich darauffolgende Destillation im Vakuum gewinnt[2]).

Die Extraktionsmethode. Da es bei den hohen Arbeitslöhnen in den Vereinigten Staaten unmöglich ist, handgepreßte Agrumenöle herzustellen, so gewinnt man in Kalifornien die Öle

[1]) Am. Patent Nr. 1353169. Perfum. Record **12** (1921), 18.
[2]) Chemist and Druggist **111** (1929), 289.

durch Extrahieren der Schalen mit flüchtigen Lösungsmitteln; sie werden als „Oleoresins“ bezeichnet und unterscheiden sich von den gepreßten Ölen durch dunklere Farbe und einen größeren Gehalt an nicht flüchtigen Extraktivstoffen.

Zu ihrer Herstellung braucht man nach R. T. Will[1]) die Früchte nicht zu schälen, sondern es genügt, sie zu zerquetschen und dann zu einem feinen Brei zu zermahlen, aus dem das Öl durch Extrahieren und der Saft durch Zentrifugieren getrennt wird. Bei Anwendung des Lösungsverfahrens wird die Schale zu einem Brei verarbeitet, der ungefähr 1,9 % Öl enthält bei Verwendung von Citronen und 2,2 % Öl bei Verwendung von Apfelsinen. Der Brei wird mit der nötigen Menge Lösungsmittel vermischt, das einen Teil des Öls herausnimmt, die Lösung wird in Blasen gefüllt und das Lösungsmittel wiedergewonnen, wobei das Öl zurückbleibt. Die Extraktion wird bis dreimal wiederholt. Aus Apfelsinen wird auf diese Weise ein dunkelrotes und aus Citronen ein dunkel gelblichgrünes Produkt gewonnen. Die Zusammensetzung des Apfelsinenöls ist etwa folgende: 88,36 % Terpene, 1,28 % Aldehyde und 10,36 % „Oleoresins“ (nicht flüchtige Extraktivstoffe)[2]), während das importierte Öl 93,4 % Terpene, 1,26 % Aldehyde und Methylanthranilat und 5,34 % „Oleoresins“ enthält.

Die bei dem Lösungsverfahren erhaltenen Produkte enthalten saure und neutrale Harze. Die sauren schmelzen ziemlich hoch, sind von wachsartiger Beschaffenheit, riechen wie frische Apfelsinen und erteilen den reifen Früchten ihren charakteristischen Geruch. Die neutralen Harze schmelzen niedrig, sind geruchlos und werden aus dem Gemisch mit Hilfe von Alkohol bestimmter Verdünnung bei geeigneter Temperatur abgeschieden. Sie können angeblich durch Behandlung mit ultravioletten Strahlen in die sauren, wohlriechenden Harze übergeführt werden.

Darstellung des konzentrierten terpenfreien sowie des terpen- und sesquiterpenfreien Citronenöls. Die Ge-

---

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 8 (1916), 78.

[2]) In Kalifornien bezeichnet man als „Oleoresins“ ganz willkürlich sowohl das ganze durch Extraktion gewonnene Öl als auch besonders die schwer flüchtigen Anteile, die für das Aroma des Öls von großer Bedeutung sein sollen. Diese schwer flüchtigen Bestandteile sind in den italienischen Ölen, die durch Handpressung gewonnen werden, in viel geringerer Menge enthalten.

winnung eines konzentrierten, d. h. von den wenig riechenden Terpenen befreiten Citronenöls kann auf verschiedene Weise geschehen; die Fabriken arbeiten dabei nach besonderen, geheim gehaltenen Verfahren[1]), die teils auf fraktionierter Destillation mit oder ohne Vakuum, teils auf der größeren Löslichkeit der Nichtterpene in Alkohol geringerer Stärke beruhen oder in einer Verbindung beider Methoden bestehen. Deshalb ist es nicht zu verwundern, daß die Produkte auch verschieden ausfallen. Ein bedeutender Unterschied in der Drehung macht sich bemerkbar, wenn man entweder nur die Terpene oder aber auch die Sesquiterpene entfernt. Im ersten Fall ist das konzentrierte Öl links-, im zweiten rechtsdrehend.

Die ersten terpenfreien Agrumenöle sind im Jahre 1878 von der Firma Heinrich Haensel in Pirna in den Handel gebracht. Später nahmen dann auch fast alle größeren Fabriken ätherischer Öle deren Herstellung auf, und jetzt ist das Zentrum dieser Industrie Messina.

Zur Gewinnung der konzentrierten Agrumenöle wird dort, wie aus einer ausführlichen, mit einigen Abbildungen versehenen Abhandlung von G. Romeo[2]) hervorgeht, ein mit besonderer Rektifizierkolonne versehener Vakuumdestillationsapparat, der bei 10 bis 15 mm Druck zu arbeiten gestattet, benutzt.

Das als Ausgangsmaterial dienende ätherische Öl ist zunächst bei geringem Druck zu fraktionieren, wobei vor allem die Terpene übergehen. Man beobachtet die Siedeintervalle der erhaltenen Fraktionen und stellt ihre Löslichkeit in verdünntem Alkohol und ihr Drehungsvermögen fest.

Wenn die Hauptmenge der Terpene übergegangen ist, wird das rückständige Öl von den Stearoptenen und von den Sesquiterpenen getrennt, indem man entweder bei noch geringerem Druck destilliert und die leichter löslichen Fraktionen sammelt, oder indem man einen Dampfstrom unter vermindertem Druck durch das konzentrierte, nicht übergegangene Öl schickt. Das erstere Verfahren verläuft rascher und soll eine größere Ausbeute liefern, das gewonnene Produkt hat jedoch stets einen

[1]) Vgl. E. Böcker, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 201; Journ. f. prakt. Chem. II. 81 (1910), 266; 89 (1914), 199.

[2]) *La deterpenazione delle essenze di agrumi. Estr. dagli Atti del* II. *Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata,* Palermo, Mai 1926, 870.

empyreumatischen Geruch. Ein feineres Öl erhält man mit der zweiten Methode.

Die zuerst übergegangenen terpenhaltigen Fraktionen enthalten meist noch 0,5 bis 2 % Aldehyde und Ester und werden darum vielfach nochmals der Destillation unterworfen. Desgleichen können auch die sesquiterpenhaltigen Nachläufe, die noch aromatische Bestandteile enthalten, nochmals verarbeitet werden.

Die Güte des schließlich (durch Vereinigung der geeigneten, meist in 75 bis 80 %igem Alkohol löslichen Fraktionen) erhaltenen terpenfreien Öls hängt in erster Linie von der Geschicklichkeit des Herstellers ab. Die terpenfreien Agrumen-Öle enthalten stets eine geruchlose Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$, die Giovanni[1]) vor einiger Zeit aus dem Citronenöl isoliert und untersucht hat. Im allgemeinen sind die terpenfreien Öle in wenigen Vol. 75 bis 80 %igem Alkohol, die sesquiterpenfreien Öle in 70 bis 75 %igem oder selbst in 60 bis 65 %igem Alkohol löslich.

Sesquiterpenfreie Öle werden erhalten bei Behandlung des terpenfreien Öls mit einem Alkohol, dessen Stärke etwas geringer ist als die des Alkohols, in dem sich das sesquiterpenfreie Öl lösen soll. Will man z. B. ein sesquiterpenfreies Öl herstellen, das in 75 %igem Alkohol löslich ist, so muß man das terpenfreie Öl mit 70 %igem Alkohol behandeln. Bei diesem Verfahren braucht das Ausgangsmaterial nicht völlig frei von Terpenen zu sein, da man den Rest der Terpene zusammen mit den Sesquiterpenen entfernen kann. Aus der alkoholischen Lösung gewinnt man das sesquiterpenfreie Öl durch Zugabe von Wasser oder Salz oder auch durch Abdestillieren des Alkohols im Vakuum. Zum Schluß wird das sesquiterpenfreie Öl durch nochmalige Destillation von den noch vorhandenen stearoptenartigen Verunreinigungen befreit.

Terpenfreies Citronenöl. Die in Italien zur Herstellung dieses Öls verwendeten Vakuum-Destillationsapparate fassen gewöhnlich 200 bis 400 l und gestatten, 100 bis 200 l Öl auf einmal zu verarbeiten. Man destilliert das Öl zunächst bei 65° unter 15 mm Druck. Allmählich steigt die Temperatur auf 80°. Während die ersten Fraktionen ein geringeres Drehungsvermögen haben,

[1]) Vgl. S. 48.

erreichen die letzten Terpenfraktionen eine Drehung von +70°. Wenn die Terpene ganz überdestilliert sind, steigt die Temperatur schnell auf 105°. Hierauf geht das konzentrierte (terpenfreie) Öl zwischen 105 und 120° über. Diese Fraktion ist durch ihre größere Löslichkeit in 80 bis 85 %igem Alkohol ausgezeichnet und enthält 10 bis 35 % Citral. Je nach dem Citralgehalt des ursprünglichen Öls und der Geschicklichkeit des Herstellers schwankt die Ausbeute an terpenfreiem Öl zwischen 4 und 4,75 %.

Sesquiterpenfreies Citronenöl. Nach E. Bertè gewinnt man dies vorteilhaft nach folgendem Verfahren: 200 Teile terpenfreies Citronenöl behandelt man mit 200 Teilen 75 %igem Alkohol, der 2 Teile Natriumsalicylat enthält. Nach einstündigem Schütteln gibt man zu der Lösung soviel Wasser, daß der Alkohol 70 %ig wird, und läßt 24 Stunden absitzen. Hierauf trennt man die Sesquiterpene von der alkoholischen Lösung durch Abhebern und gewinnt aus dieser durch Destillation bei vermindertem Druck das sesquiterpenfreie Öl.

Eigenschaften. Citronenöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von dem angenehmen Geruch der frischen Citronen und von aromatischem, mildem, hintennach etwas bitterem Geschmack. Es ist sehr schwer, allgemein gültige Grenzwerte für die Konstanten des Citronenöls aufzustellen, weil schon, wie aus der beigegebenen Karte ersichtlich ist, häufig die Öle einzelner, räumlich voneinander nur wenig entfernter Distrikte beträchtliche Verschiedenheiten aufweisen. Auch haben Jahreszeit und Reifezustand der Früchte einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften der Öle. Es weisen z. B. die Produkte der im Anfang der Kampagne, also im November geernteten Früchte das höchste Drehungsvermögen auf, das sich im Lauf des Winters mit zunehmender Fruchtreife stetig vermindert; gleichzeitig steigen spezifisches Gewicht und Citralgehalt. Nun kommt es manchmal vor, daß, wenn bei knapper Ernte Ölmangel eintritt, Citronen verarbeitet werden, die in normalen Jahren zu andern Zwecken Verwendung finden. So ist beispielweise im Jahre 1913, als der Preis des Citronenöls die enorme Höhe von ℳ 43.— für 1 kg erreichte, im April und Mai sehr viel Öl aus den sogenannten Bianchetti-Citronen (s. S. 13) gepreßt worden, das sich durch niedrigen Citralgehalt und ein bis herunter zu +54° gehendes

Drehungsvermögen auszeichnete. Zu berücksichtigen ist außerdem, daß die Witterungsverhältnisse, z. B. anhaltende Trockenheit oder kaltes Wetter, die Eigenschaften der Öle beeinflussen können.

Das spezifische Gewicht liegt im allgemeinen zwischen 0,856 und 0,861; es ist jedoch schon bei reinen Ölen als untere Grenze 0,854 beobachtet worden.

Das optische Drehungsvermögen[1]) schwankt in der Regel von + 57 bis + 61°. Wie aber aus der Karte ersichtlich ist, liefern einige Gegenden, besonders die im westlichen Teil der Insel, Öle, die nur + 56° drehen. Chace[2]) beobachtete einmal sogar nur + 54,16°. In gewissen Bezirken steigt die Drehung bis auf + 67°.

Es scheint, als ob sich die optische Drehung des Citronenöls beim Lagern in der Kälte nicht oder kaum merkbar ändert[3]). Im Winter 1907/08 wurden unter der Aufsicht eines Beamten des U. S. A. Department of Agriculture in sechs verschiedenen Produktionsgebieten Siziliens Citronenölmuster genommen. Seitdem sind sie in zum Teile gefüllten, gut verschlossenen, kleinen kupfernen Gefäßen in einem Eisschrank aufgehoben worden. Nach sieben Jahren hatten alle Muster einen terpentinartigen Geruch angenommen, sie konnten aber noch als minderwertiges Citronenöl verwendet werden. Die optische Drehung betrug in den Jahren 1906 und 1915: 64,92 und 64,92°, 61,53 und 61,63°, 63,33 und 63,16°, 59,58 und 59,58°, 58,30 und 58,06°, 62,22 und 62,01°.

Der Abdampfrückstand, dessen Bestimmung bei Bergamottöl besprochen ist, schwankt zwischen 2,1 und 4%, er ist bei den mit der Maschine gepreßten Ölen höher und beträgt dann bis 5[4]) bis 6,6%[5]). S.Z. des Abdampfrückstandes 19 bis 39,

---

[1]) Es ist erforderlich, auch bei Citronenöl aus dem bei Pomeranzenöl (Anmerkung 4 auf Seite 78) angeführten Grunde, die Rotationsbestimmungen bei 20° auszuführen oder auf 20° umzurechnen. Wird die Drehung bei einer unter 20° liegenden Temperatur bestimmt, so sind für jeden Temperaturgrad unter 20° von dem gefundenen Wert 9 Minuten abzuziehen. Bei Ausführung der Untersuchung bei einer über 20° liegenden Temperatur sind jedoch 8,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

[2]) The occurrence of pinene in lemon oil. U. S. Dept. of Agricult. Bur. of Chemistry Circular No. 46, S. 17.

[3]) Amer. Food J.; Chem. Abstracts **10** (1916), 647. Nach Perfum. Record 7 (1916), 108.

[4]) E. Bertè u. G. Romeo, Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 42.

[5]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.



Fig. 7
Entfernen des Fruchtfleisches der Citronen (Messina).

E. Z. 100 bis 214, und zwar liegt die E. Z. beim Verdampfen kleiner Mengen (5 bis 10 g) nicht unter 150; beim Verdampfen größerer Mengen ist bis herunter zu 100 beobachtet worden, offenbar weil hier während der langen Abdampfzeit ein Teil des Öls verharzt.

Der Brechungsindex $n_{D20°}$ liegt zwischen 1,474 und 1,478.

Löslichkeit. Die das Citrapten (s. unter Zusammensetzung S. 49) begleitenden schleimigen und pflanzenwachsartigen Bestandteile bewirken, daß das Öl meist nicht vollständig löslich in (6 bis 8 Vol.) 90%igem Alkohol ist. Es löst sich jedoch klar in 0,5 bis 1 Vol. 95%igen Alkohols und in jedem Verhältnis in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Amylalkohol. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Benzin sind wegen des Wassergehalts des Öls meist etwas trübe[1]).

Der Citralgehalt des Citronenöls beträgt etwa 3,5 bis 5%, wenn er nach der Kleberschen oder der verbesserten Hydroxylamin-Methode (näheres siehe unter Prüfung, S. 51 u. 52) bestimmt wird.

Über die Drehung der beim Fraktionieren zuerst übergehenden 10% siehe S. 64.

Eigenschaften des terpenfreien Citronenöls.

Da, wie bereits auf S. 31 ausgeführt wurde, die Verfahren der einzelnen Fabrikanten zur Darstellung des terpenfreien Citronenöls[2]) sehr verschieden sind, so fallen auch die Produkte so verschieden aus, daß es unmöglich ist, allgemein gültige Grenzwerte aufzustellen. Außerdem unterscheidet man zwischen solchen Ölen, die nur von Terpenen und solchen, die gleichzeitig von Sesquiterpenen befreit sind. E. J. Parry[3]) hat an einer Reihe von solchen konzentrierten Citronenölen folgende Grenzwerte beobachtet:

	Terpenfrei	Terpen- und sesquiterpenfrei
$d_{15°}$	0,8935 bis 0,899	0,898 bis 0,902
α_D	$-5°$ bis $-8° 30'$	$+1°$ bis $-3° 45'$
n_D	um 1,4810	—
Citral . . .	42 bis 48%	im Durchschnitt 65% oder auch etwas höher.

[1]) Vgl. Bd. I, S. 713.

[2]) Vgl. E. Böcker, Über terpen- und sesquiterpenfreie Öle. Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 201. — Journ. f. prakt. Chem. II. **81** (1910), 266; **90** (1914), 393.

[3]) Chemist and Druggist **83** (1913), 378.



Fig. 8.
Auspressen des Citronenöls aus den Schalen (Messina).

E. Böcker fand bei 2 terpen- und sesquiterpenfreien Ölen eigener Darstellung: $d_{15°}$ 0,8985 und 0,8993, α_D —2° 35′ und —2° 10′, klar lösl. in 6 und mehr Vol. 60%igen Alkohols.

Für 2 terpenfreie Citronenöle, ebenfalls eigener Darstellung, gibt er an: $d_{15°}$ 0,8951 und 0,8971, α_D —7° 10′ und —5° 40′, klar löslich in 1,4 in dem einen, und in 0,9 Vol. und mehr 80%igen Alkohols in dem andern Fall.

Über die Bestimmung des Kohlenwasserstoff- und Citralgehalts konzentrierter Citronenöle s. S. 70.

Nach Untersuchungen im Laboratorium der Handels- und Industriekammer in Messina schwanken die Eigenschaften der terpen- und sesquiterpenfreien Öle innerhalb folgender Grenzen[1]:

Terpenfreie Citronenöle: $d_{15°}$ 0,8935 bis 0,900, $\alpha_{D20°}$ — 5° bis —8° 30′, n_D etwa 1,481, löslich in 1 Vol. 80%igen und in 3 bis 8 Vol. 75%igen Alkohols; Citralgehalt (nach Romeo bestimmt)[2] 40 bis 52%, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 16 bis 25%, Sesquiterpene 20 bis 24%.

Oft werden die Terpene absichtlich nicht vollständig entfernt, um das natürliche Aroma möglichst voll zu erhalten. Derartige Öle sind dann rechtsdrehend.

Sesquiterpenfreie Citronenöle: $d_{15°}$ 0,898 bis 0,902, $\alpha_{D20°}$ —3,45° bis +1,00°, löslich in 6 bis 15 Vol. 60%igen und in 1 bis 3 Vol. 70%igen Alkohols, Citralgehalt 60 bis 65%, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 15 bis 25%; Sesquiterpene sind in Spuren vorhanden.

Eigenschaften von Ölen besonderer Herkunft.

Ein Muster eines mit der Maschine gepreßten italienischen Öls hatte die Eigenschaften: Farbe grün, $d_{15°}$ 0,8630, $\alpha_{D20°}$ + 58° 5′, α_D der ersten 10% + 56° 34′, $n_{D20°}$ 1,47695, Abdampfrückstand 6,6% mit S. Z. 25,5 und E. Z. 136,7, Citralgehalt 6%[3]).

[1]) G. Romeo, La deterpenazione delle essenze di agrumi. Estr. dagli Atti del II. Congresso Nazionale di Chimica pura ed applicata. Palermo, Mai **1926**.

[2]) Siehe S. 55.

[3]) Wenn nichts andres bemerkt ist, ist der Citralgehalt nach der Methode von Kleber (s. S. 51) bestimmt.

Vier mit der Maschine gepreßte Öle, ebenfalls italienischen Ursprungs, verhielten sich folgendermaßen:

Farbe:	bergamottfarben	gelb	olivgelb	olivgelb
$d_{15°}$	0,8587	0,8573	0,8592	0,8583
$\alpha_{D20°}$	$+61°45'$	$+63°36'$	$+59°54'$	$+62°22'$
$\alpha_{D20°}$ der ersten 10 % des Destillats . . .	$+60°8'$	$+61°31'$	$+59°42'$	$+59°55'$
$n_{D20°}$	1,47436	1,47524	1,47446	1,47417
Citralgehalt . . . . . (Verbesserte Hydroxylaminmethode)	4 %	3,4 %	3,6 %	4,2 %
Abdampfrückstand . .	4,5 %	3,8 %	4,8 %	4,4 %

An kalifornischen Citronenölen haben Schimmel & Co.[1]) folgende Eigenschaften beobachtet: $d_{15°}$ 0,8529 bis 0,8554, α_D $+59°18'$ bis $+66°18'$, α_D der ersten 10 % des Destillats $+57°11'$ bis $+61°50'$, $n_{D20°}$ 1,47328 bis 1,47446, Citralgehalt (Verbesserte Hydroxylaminmethode), 1,2 bis 3,2 %, Abdampfrückstand 0,4 bis 0,9 %. Wie man in Erfahrung brachte, kommen von Kalifornien lediglich destillierte Citronenöle nach Europa, während die gepreßten ausschließlich für Amerika bestimmt sind. Das erklärt vielleicht auch die niedrigen Abdampfrückstände der vorstehend erwähnten Öle. Allerdings muß gesagt werden, daß sie z. T. die gelbe Farbe des gepreßten Öls aufwiesen und auch ganz annehmbar rochen, woraus zu schließen sein dürfte, daß manchmal etwas gepreßtes Öl beigemischt wird. Bei verschiedenen Proben ließen aber Farbe und Geruch keinen Zweifel darüber, daß sie lediglich aus destilliertem Öl bestanden. Ein verbürgt gepreßtes Öl, das Schimmel & Co. von befreundeter amerikanischer Seite bemustert worden war, verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8566, $\alpha_{D20°}$ $+60°50'$, α_D der ersten 10 % des Destillats $+56°53'$, $n_{D20°}$ 1,47446, Citralgehalt 3,1 %, Abdampfrückstand 3,2 %. Wie man sieht, zeichnete sich dieses Öl durch wesentlich höheren Abdampfrückstand aus.

Nach L. Bonaccorsi[2]) hatte ein Muster eines kalifornischen Citronenöls folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8580, $\alpha_{15°}$ $+63,8°$, $n_{D20°}$ 1,4709, löslich in 7 Vol. 90 %igen Alkohols, Aldehyde (als Citral berechnet) 2,35 %, V. Z. 9,33, Abdampfrückstand 2,75 %.

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 40.

[2]) Bull. uff. R. Staz. sperim. ind. Essenze **2** (1927), 1. Nach British chem. Abstracts B. **1928**, 210.

Bei einem früher untersuchten kalifornischen Öl[1]) waren folgende Zahlen erhalten worden: d_{15° 0,8598, α_{D20° + 53° 56', α_D der ersten 10 % + 48° 42', n_{D20° 1,47490, Abdampfrückstand 3,6 %.

Die Farbe des Oleoresin-Citronenöls (vgl. S. 30) ist dunkeloliv; d_{15° 0,8730 bis 0,8836; α_{D20° + 57° 30' bis + 60° 30'; α_D der ersten 10% + 54° 11' bis + 69° 40'; Abdampfrückstand 14,2 bis 15,4%; S. Z. des Abdampfrückstandes 25,4; E. Z. 102,1; Citralgehalt 6%.

Die Konstanten eines spanischen Citronenöls waren: d_{15° 0,862, α_{D20° + 63° 32', α_D der ersten 10% + 67° 10'.

Ein von E. J. Parry[2]) untersuchtes australisches Citronenöl zeichnete sich durch einen besonders süßen und milden Geruch aus: d 0,8558, α + 62° 30', n 1,4736, Citralgehalt 3,5%, fester Rückstand 1,9%.

Nach einer Mitteilung[3]) von Faulding u. Co., Adelaide, wechselte das spezifische Gewicht (15°) 1923/24 von 0,8550 (Beginn der Ernte) bis zu 0,8522 (Ende der Ernte), die Drehung (20°) von + 54° (Beginn der Ernte) bis zu + 65° (Ende der Ernte). Als mittlere Werte wurden beobachtet: d_{15° 0,8537, α_{D20° + 62°. Ein der Firma Schimmel & Co. seiner Zeit zugesandtes Muster verhielt sich folgendermaßen: d_{15° 0,8536, α_D + 62° 16', Abdampfrückstand 0,6 %, Citralgehalt 2,7 %.

Eigenschaften von Citronenöl-Terpenen: d_{15° 0,852 bis 0,854; α_{D20° + 62 bis + 72°; n_{D20° 1,473 bis 1,475; löslich in 6 bis 7 Vol. u. m. 90%igen und in 1,7 u. m. Vol. 95%igen Alkohols.

Aufbewahrung. Citronenöl setzt, wie alle durch Pressung gewonnenen ätherischen Öle, beim Stehen einen mehr oder weniger kristallinischen Bodensatz ab.

Durch die Einwirkung von Licht und Luft wird es schnell verändert, verliert seine Farbe und scheidet am Boden eine dicke, schmierige, braune Masse ab. Gleichzeitig erhöht sich das spez. Gewicht, und die Löslichkeit in 90%igem Alkohol vergrößert sich. Es ist dies dieselbe Erscheinung, die man auch an altem, schlecht aufbewahrtem Terpentinöl beobachten kann. Citronenöl ist des-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 24.

[2]) Perfum. Record **15** (1924), 250.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 35.

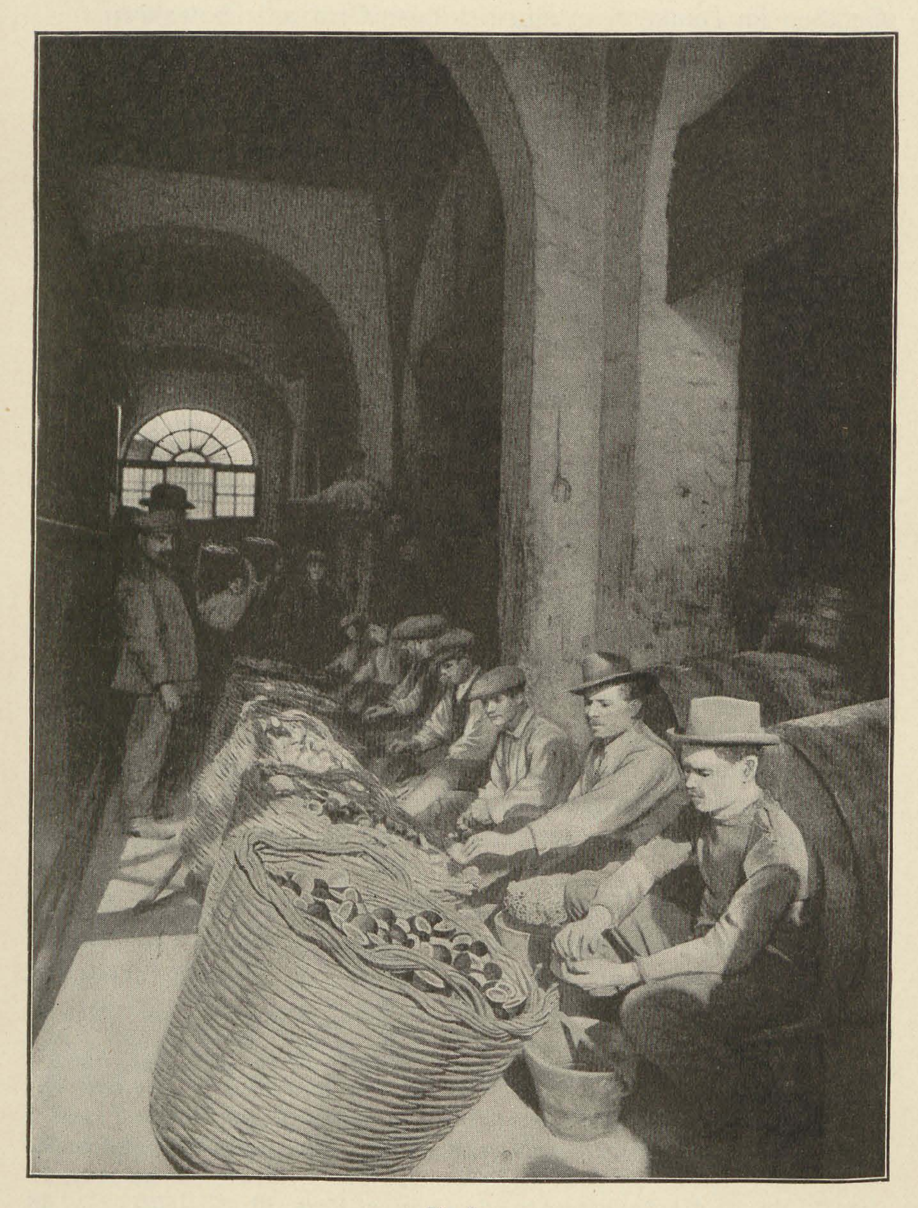


Fig. 9.

Auspressen des Citronenöls aus den Schalen (Palermo).

halb in sorgfältig verschlossenen, bis an den Hals gefüllten Gefäßen im Dunkeln an einem kühlen Orte aufzubewahren.

A. H. Bennett[1]), der den Einfluß des Lagerns auf die Qualität guter Citronenöle untersuchte, kam zu folgendem Ergebnis: 1. Filtriertes, in dunklen Gläsern oder in verzinnten Kupfergefäßen aufbewahrtes Öl verändert sich beim Aufbewahren nicht oder nur wenig, wenn die Gefäße völlig gefüllt sind. 2. Ist das gut verschlossene Gefäß nur zur Hälfte gefüllt, so macht sich allmählich eine geringe Verharzung bemerkbar. 3. Luftzutritt zum Öl bewirkt eine rasche Oxydation und Abscheidung großer Mengen Harz. 4. Die Gegenwart von Wasser hat wenig Einfluß, dagegen verursacht die Anwesenheit von Citronensaft Zersetzung. 5. Saubere Kupferwände verdunkeln das Öl, verändern aber seine übrigen Eigenschaften nicht. In Gegenwart von Wasser jedoch hat Kupfer einen größeren Einfluß auf die Qualität des Öls.

Um Citronen- und Pomeranzenöl haltbarer zu machen, hat man Zusätze von 10% Alkohol oder von 2 bis 5% fettem Öl vorgeschlagen. Mit fettem Öl versetzte Proben hielten sich über 10 Jahre, während die reinen Proben in kurzer Zeit terpentinartig rochen[2]).

Zusammensetzung. Obwohl das Citronenöl schon seit geraumer Zeit bekannt und vielfach benutzt worden ist, hat es verhältnismäßig lange gedauert, bis man einen auch nur oberflächlichen Einblick in die Natur dieses aus so zahlreichen Bestandteilen zusammengesetzten Körpergemisches gewonnen hat. Hierbei ist indes zu berücksichtigen, daß die Untersuchung durch das Vorhandensein von nicht flüchtigen Anteilen sehr erschwert wurde, deren Abtrennung selbst durch Wasserdampfdestillation nicht ohne teilweise Zersetzung der flüchtigen Komponenten möglich ist.

Die kritische Durchsicht der ziemlich umfangreichen älteren Literatur[3]), auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden

---

[1]) Perfum. Record **13** (1922), 218.

[2]) Americ. Journ. Pharm. **92** (1920), 559.

[3]) T. de Saussure, Ann. de Chim. et Phys. II. **13** (1820), 262; Liebigs Annalen **3** (1832), 165. — Dumas, Ann. de Chim. et Phys. II. **52** (1833), 45; Liebigs Annalen **6** (1833), 255 und **9** (1834), 61. — Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen **6** (1833), 280. — E. Soubeiran u. H. Capitaine, Journ. de Pharm. II. **26** (1840), 1; Liebigs Annalen **34** (1840), 317. — Gerhardt, Compt. rend. **17** (1843), 314. — Berthelot, Ann. de Chim. et Phys. III. **37** (1853), 233; **38** (1853), 44 und **40** (1854), 36. — Liebigs Annalen **88** (1853), 346. — A. Oppenheim, Berl. Berichte **5** (1872), 628. — J. Lafont, Bull. Soc. chim. II. **48** (1887), 777 und **49** (1888), 17; Chem. Zentralbl. **1888**, I. 107.

kann, ergibt, daß ein Teil der in früherer Zeit untersuchten Öle mit Terpentinöl verfälscht war, was nicht zu verwundern ist, da man erst durch den später erbrachten Nachweis, daß Citronenöl höchstens Spuren von Pinen enthält, imstande ist, terpentinölhaltiges Citronenöl von reinem zu unterscheiden.

Schon durch die ersten Analysen des Öls war sein geringer Sauerstoffgehalt erkannt worden. Einzelne Chemiker gingen jedoch so weit, es für sauerstofffrei und nur aus Kohlenwasserstoffen bestehend zu erklären. Dieser Irrtum ist dadurch entstanden, daß zur Untersuchung meist rektifizierte Öle verwendet wurden, bei denen die hoch siedenden sauerstoffhaltigen Anteile im Kolbenrückstand geblieben waren.

Die bisher festgestellten Bestandteile sind, ihren Siedepunkten nach geordnet, folgende:

1. Octylen (?). Gelegentlich einer Untersuchung der flüchtigsten Anteile großer Mengen von Citronenöl haben H. E. Burgess und T. H. Page[1]) einen Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften isoliert: d 0,7275, $\alpha_D \pm 0$, n_{D15° 1,4066, Sdp. 123 bis 124° (768 mm); Molekularrefraktion 38,54. Eine Molekulargewichtsbestimmung sowie eine Verbrennung gaben Werte, die auf die Formeln C_8H_{18} oder C_8H_{16} stimmten. Aus dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wobei Buttersäure erhalten wurde, schließen Burgess und Page, daß ein Octylen vorliegt, und glauben, daß dieser Kohlenwasserstoff ein normaler Bestandteil des Citronenöls ist.

2. α-Pinen. Dies Terpen scheint manchmal ganz zu fehlen oder ist in nur so kleiner Menge vorhanden, daß sein Nachweis mit Schwierigkeiten verbunden ist. Wegen der Wichtigkeit der Frage, ob Pinen ein natürlicher Bestandteil des Citronenöls ist, hatten Schimmel & Co.[2]) im Jahre 1897 versucht, den Kohlenwasserstoff durch sorgfältiges Fraktionieren von 50 kg Citronenöl im Vakuum zu isolieren, sie hatten aber schließlich nur 0,016 % unter 170° siedende Anteile erhalten. Da diese die Eigenschaften des Pinens nicht besaßen, und da ein zweiter Versuch dasselbe Resultat gab, hatten die Chemiker dieser Firma seine Anwesenheit bestritten. H. E. Burgess und J. F. Child[3]) hatten später

---

[1]) Journ. chem. Soc. 85 (1904), 1328.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 19; Oktober 1897, 22.

[3]) Journ. Soc. chem. Industry 20 (1901), 1176.

aus einer linksdrehenden, entsprechend siedenden Fraktion ein bei 124° schmelzendes Chlorwasserstoff-Additionsprodukt bekommen, weshalb sie auf l-Pinen schlossen. Bei einer weiteren Untersuchung gelang es Schimmel & Co.[1]), eine ganz unbedeutende Menge Pinen durch das Nitrolbenzylamin nachzuweisen. Später wurde der Pinennachweis von Schimmel & Co.[2]) bei 36, aus ganz zuverlässiger Quelle stammenden Citronenölmustern ausgeführt und in ihnen ausnahmslos Spuren dieses Terpens gefunden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Pinen oft in geringen Mengen im normalen Citronenöl vorkommt, manchmal aber auch ganz fehlt. Unter welchen Umständen der Citronenbaum Pinen hervorbringt, und unter welchen Bedingungen er pinenfreie Öle erzeugt, ist noch nicht ermittelt worden.

Ein von E. M. Chace ausgearbeitetes Verfahren zum Nachweis kleinster Mengen Pinen im Citronenöl ist auf S. 65 ausführlich beschrieben.

3. Camphen. Schimmel & Co.[3]) hatten die Vermutung ausgesprochen, daß Camphen im Citronenöl enthalten sei, was dann später von Burgess und Child[4]) durch Darstellung von Isoborneol aus einer entsprechenden Fraktion bestätigt wurde.

4. β-Pinen. Aus einer von 165 bis 168° siedenden Fraktion stellten E. Gildemeister und W. Müller[5]) durch Oxydation Nopinsäure (Smp. 126°) und Nopinon (Semicarbazon, Smp. 188°) her und bewiesen somit das Vorkommen von β-Pinen in dem Öl.

5. β-Phellandren. Es ist zuerst von Schimmel & Co.[6]) aufgefunden und durch sein bei 102° schmelzendes Nitrit erkannt worden. Gildemeister und Müller[5]) bestätigten diesen Befund. Sie erhielten bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung ein flüssiges Glykol, das durch Kochen mit verdünnter Säure in einen hydrierten Cuminaldehyd überging, dessen Semicarbazon bei 203 bis 204° schmolz (vgl. Bd. I, S. 341).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 24; Oktober 1902, 33.

[2]) Ebenda Oktober 1908, 52.

[3]) Ebenda Oktober 1902, 34.

[4]) Chemist and Druggist 62 (1903), 476.

[5]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 441. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 49.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 22.

6. Methylheptenon. Fraktioniert man das mit Hilfe von Bisulfit aus dem Öl abgeschiedene Aldehyd-Keton-Gemisch, so läßt sich in dem von 174 bis 179° siedenden Vorlauf Methylheptenon (Semicarbazon, Smp. 136 bis 137°; Elementaranalyse) nachweisen[1].

7. γ-Terpinen. Als Gildemeister und Müller[2] die höher als 173° siedenden Kohlenwasserstoffe oxydierten, erhielten sie den Erythrit des γ-Terpinens (Smp. 237°), wodurch dieses Terpen zum erstenmal in einem ätherischen Öl nachgewiesen worden ist.

8. d-Limonen. Der Bestandteil, aus dem sich die Hauptmenge des Öls zusammensetzt, ist d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°)[3].

W. A. Tilden[4] hatte darauf hingewiesen, daß dieses Terpen aus Citronenöl in viel weniger reinem Zustand als aus Pomeranzenöl erhalten wird. Bei der Oxydation der von ihm als „Citren" bezeichneten Limonenfraktion hatte er Paratoluyl- und Terephthalsäure bekommen, zwei Säuren, die beim Oxydieren der entsprechenden Fraktion aus Pomeranzenöl nicht entstehen. Ebenfalls abweichend vom Limonen verhält sich das Citren beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure. Es tritt zwar, wie bei jenem, unter Bildung von polymeren Produkten Verharzung ein, außerdem aber ist in den mit Wasserdampf leicht flüchtigen Anteilen Cymol, $C_{10}H_{14}$, nachweisbar. Natürlich kann aber die Gegenwart von Cymol nach Anwendung eines so tiefgreifenden Reaktionsmittels wie konzentrierter Schwefelsäure nicht als Beweis für das Vorhandensein dieses Kohlenwasserstoffs im ursprünglichen Öl angesehen werden. Eher dürfte das Cymol aus Phellandren oder dem viel später entdeckten γ-Terpinen entstanden sein. Denn tatsächlich konnte Cymol bisher ebensowenig wie Pseudocumol[5] in einem nicht mit Schwefelsäure bearbeiteten Citronenöl aufgefunden werden[6].

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 35.

[2]) *Loc. cit.* S. 443.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **227** (1885), 290.

[4]) Pharmaceutical Journ. III. **8** (1877), 190 und **9** (1879), 654.

[5]) G. Bouchardat u. J. Lafont (Journ. de Pharm. et Chim. V. **27** [1893], 49) fanden nach dem Behandeln des Citrens mit Schwefelsäure im Reaktionsprodukt neben Cymol auch Pseudocumol. Sie scheinen diese beiden Körper als ursprünglich im Citronenöl vorhanden anzunehmen.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 23. — Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 451.

9 bis 12. Octyl-, Nonyl-, Decyl- und Laurinaldehyd. Nach H. E. Burgess[1]) findet sich im Citronenöl ein bei 80 bis 85° (15 mm) siedender, kokosartig riechender Aldehyd. Wie H. von Soden und W. Rojahn[2]) feststellten, handelt es sich hier um zwei Aldehyde. Sie sind auf Grund der erhaltenen Semicarbazone der Ansicht, daß ein Gemenge von viel Nonyl- mit wenig Octylaldehyd vorliegt. Nach F. Elze[3]) sind außer geringen Mengen von n-Decylaldehyd (Thiosemicarbazon, Smp. 99,5°; Oxydation des Aldehyds zu n-Decylsäure) und von Laurinaldehyd (Oxydation zu Laurinsäure, Smp. 44°) auch noch andere Aldehyde oder Ketone in Spuren vorhanden, deren Identifizierung sehr erschwert ist.

13. Citronellal ist von O. Doebner[4]) im Citronenöl aufgefunden worden. Der Aldehyd gibt beim Kondensieren mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin Citronellal-β-naphthocinchoninsäure vom Smp. 225°, eine Verbindung, durch die seine Gegenwart im Citronenöl nachgewiesen wurde. Später bestätigten von Soden und Rojahn[4]) diesen Befund; sie erhielten aus der bei etwa 200° siedenden Aldehydfraktion des Öls das Semicarbazon des Citronellals (Smp. 83 bis 84°).

Augenscheinlich beziehen sich auch frühere Angaben R. S. Ladells[5]), der sogenanntes terpenfreies Citronenöl untersuchte, auf Citronellal. Er isolierte durch Fraktionieren einen bei 206° siedenden, rechtsdrehenden Körper $C_{10}H_{18}O$.

Tilden[6]) beschreibt als Bestandteil des Citronenöls ebenfalls eine rechtsdrehende, etwas über 200° siedende, nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzte Substanz, die mit Ausnahme des Drehungsvermögens in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften mit „Terpinol" übereinstimmte. Tilden hatte wohl, wie Ladell, ein Gemenge von Terpineol mit Citronellal in Händen. P. Barbier und L. Bouveault[7]), ebenso wie Burgess und Child[8]), bestreiten indessen das Vorkommen von Citronellal im Citronenöl.

---

[1]) Proceed. chem. Soc. 17 (1901), 171.
[2]) Berl. Berichte 34 (1901), 2809.
[3]) Riechstoffindustrie 1926, 181.
[4]) Arch. der Pharm. 232 (1894), 688. — Berl. Berichte 27 (1894), 352.
[5]) Pharmaceutical Journ. III. 24 (1894), 586.
[6]) *Loc. cit.*
[7]) Compt. rend. 122 (1896), 85.
[8]) Chemist and Druggist 60 (1902), 812.

14. α-Terpineol ist in den höher siedenden, durch Behandeln mit Bisulfit von den Aldehyden befreiten Anteilen aufgefunden und durch sein bei 110° schmelzendes Phenylurethan nachgewiesen worden[1]. Es ist linksdrehend, $[\alpha]_D - 2° 55'$[2].

15. Citral. Der für den Geruch wichtigste Bestandteil ist das Citral, $C_{10}H_{16}O$, ein Aldehyd, der im Jahre 1888 von J. Bertram im Laboratorium von Schimmel & Co. im Citronenöl aufgefunden wurde[3]. Die Menge des Citrals beträgt etwa 3,5 bis 5 % (Klebersche Methode).

Nach A. Verley[4] besteht das Citronenölcitral in der Hauptsache aus einer besonderen Form dieses Aldehyds, die er γ-Citral nennt. γ-Citral soll ähnliche Konstanten wie Citral a und Citral b haben, aber frischer, angenehmer und citronenähnlicher riechen. Ihm kommt nach Verley folgende Formel zu:

$$\begin{array}{c} \quad CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ \quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3-C-CH_2-CH_2-CH_2-C-CH_2-CHO. \end{array}$$

16 und 17. Linalyl- und Geranylacetat. Nach J. C. Umney und R. S. Swinton[5] enthalten die Citronenöle von Messina und Palermo Geranylacetat. Sie entfernten aus sogenannten konzentriertem Citronenöl, d. h. aus den hochsiedenden sauerstoffreichen Anteilen, die Aldehyde mit heißer Bisulfitlösung und verseiften die Nichtaldehyde. Aus der Lauge wurde Essigsäure abgeschieden und aus dem Öl eine Fraktion erhalten, die mit Chlorcalcium eine feste Verbindung einging und bei der Oxydation Citral lieferte, also aus Geraniol bestand, das ursprünglich im Öl als Essigester vorhanden sein muß. Aus dem Palermo-Citronenöl wurde neben Geraniol eine Fraktion von den Eigenschaften des l-Linalools isoliert. Umney und Swinton sind der Ansicht, daß die Geruchsunterschiede, die zwischen den Citronenölen von Palermo und Messina bestehen, sowohl auf ein verschiedenes Verhältnis von Citral und Citronellal, als auch auf das Vorhandensein von Linalylacetat im Palermoöl zurückzuführen sind.

---

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 34.

[2] V. Paolini, Gazz. chim. ital. **55** (1925), 804.

[3] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1888**, 17.

[4] Americ. Perfumer **21** (1926), 480. Experimentelle Daten werden nicht gegeben.

[5] Pharmaceutical Journ. **61** (1898), 196 und 370.

18. Nach einer Beobachtung von R. Giovanni[1]) schieden sich aus einer größeren Menge terpenfreien Citronenöls plötzlich Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 58° schmolzen. Der Elementaranalyse nach hatte die geruchlose und leicht bitter schmeckende Verbindung ($[\alpha]_D + 39,26°$) die Formel $C_{10}H_{18}O_2 + 3H_2O$. Die beim Aufbewahren über Schwefelsäure entstehende wasserfreie Substanz $C_{10}H_{18}O_2$ schmolz bei 69 bis 71°. Aus der wäßrigen, gesättigten Lösung des Körpers schied sich beim Behandeln mit Schwefel- oder Salzsäure in der Wärme ein hellgelbes, nach Thymian und Pfefferminze riechendes Öl, der Elementaranalyse zufolge eine isomere Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ ab.

19. Bisabolen. Auf das Vorkommen eines Sesquiterpens im Citronenöl hat zuerst V. Oliveri[2]) hingewiesen. Schimmel & Co.[3]) bestimmten die Konstanten dieses Kohlenwasserstoffs und machten auf sein auffallend niedriges spezifisches Gewicht aufmerksam. H. E. Burgess und T. H. Page[4]) erhielten aus ihm ein bei 79 bis 80° schmelzendes Chlorhydrat und stellten seine Übereinstimmung mit dem vorher von ihnen im Limettöl gefundenen Limen fest. Wie Gildemeister und Müller[5]) nachgewiesen haben, sind diese beiden Sesquiterpene identisch mit dem schon früher bekannten Bisabolen aus dem Bisabolmyrrhenöl[6]). Über die Konstitution des Bisabolens s. L. Ruzicka u. A. G. van Veen, Liebigs Annalen **468** (1929), 133.

20. Cadinen (?). Das Bisabolen wird von einem höher siedenden Sesquiterpen begleitet, das ebenfalls ein Chlorhydrat bildet, dessen Schmelzpunkt wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge durch Umkristallisieren zwar nicht über 110 bis 113° gebracht werden konnte, dessen ganzes Verhalten aber auf Cadinen hindeutete[5]).

21. Säuren. Nach von Soden und Rojahn[7]) lassen sich beim Schütteln von Citronenöl mit Natriumbicarbonatlösung,

---

[1]) Ann. di Chim. applicata **15** (1925), 305.

[2]) Gazz. chim. ital. **21**, I (1891), 318; Berl. Berichte **24** (1891), 624, Referate.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 26.

[4]) Journ. chem. Soc. **85** (1904), 416.

[5]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 448. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 50.

[6]) Vgl. W. Tucholka, Arch. der Pharm. **235** (1897), 292.

[7]) *Loc. cit.*

Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther geringe Mengen von Säuren isolieren, die teils mit Wasserdampf flüchtig, teils nicht flüchtig sind; letztere fluorescieren schwach blau und sollen sich in Alkalicarbonaten mit prachtvoll hellblauer Farbe lösen.

E. J. Parry[1]) glaubt, daß im Öl spurenweise der Methylester der Anthranilsäure vorkommt.

22. Citropten, Citrapten, Citronencampher oder Limettin. Beim längeren Stehen scheiden sich aus dem gepreßten Citronenöl sowie aus dem Limettöl wachsartige, weiche, mehr oder weniger schleimige Bestandteile ab, die auch als gelbbraune Masse im Rückstand bleiben, wenn das Öl rektifiziert oder abgedampft wird. Über seine Zusammensetzung besteht eine umfangreiche Literatur[2]). Erst E. Schmidt[3]) ist es gelungen, die Konstitution des Citroptens, das mit Limettin identisch ist, aufzuklären.

Das aus den Destillationsrückständen des Citronenöls durch Behandlung mit Äther gewonnene Citropten ist eine körnig kristallinische, in Äther unlösliche Masse, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton und Methylalkohol sowie aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in Form glänzender, farbloser Nadeln vom Smp. 146 bis 147° erhalten wird. Die Lösungen zeigen schön blauviolette Fluorescenz. Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$ und aus der Methoxylbestimmung der Gehalt von zwei Methoxylgruppen. Beim Schmelzen mit Kali wird Phloroglucin und Essigsäure gebildet. Mit Brom in Chloroformlösung vereinigt sich Citropten zu einem bei 250 bis 260° schmelzenden Dibromid $C_{11}H_{10}Br_2O_4$. Die Vermutung, daß das Citropten ein methyliertes Dioxycumarin sei, wurde durch die Synthese bestätigt. Ausgehend vom Phloroglucin erhielt Schmidt durch dessen Überführung in Phloroglucinaldehyd und Kondensation dieses nach der Cumarinsynthese ein Dioxycumarin, das bei der Methylierung eine Verbindung gab, die in ihren Eigenschaften mit Citropten übereinstimmte. Smp. 146 bis 147°. Dem Citropten kommt hiernach die obenstehende Formel zu.

```
        H    OCH3
       /‾‾‾‾‾\
CH3O<         >CH=CH
       \_____/  ___/
        H    O·CO
```

[1]) Chemist and Druggist 56 (1900), 993.

[2]) G. J. Mulder, Liebigs Annalen 31 (1839), 69. — W. Tilden u. C. Beck, Journ. chem. Soc. 57 (1890), 328; Berl. Berichte 23 (1890), 500, Referate. — L. Crismer, Bull. Soc. chim. III. 6 (1891), 30; Berl. Berichte 24 (1891), 661, Referate. — E. Theulier, Rev. gén. de Chim. 3 (1900), 421. — H. E. Burgess, Proceed. chem. Soc. 17 (1901), 171. — F. D. Dodge, Journ. Americ. chem. Soc. 38 (1916), 446.

[3]) Apotheker-Ztg. 16 (1901), 619. — Arch. der Pharm. 242 (1904), 288.

23. Außer dem Citropten ist in den Citronenöl-Rückständen, wie Schmidt fand, neben andern Verbindungen ein bei 89° schmelzendes Phenol enthalten, das sich in Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löst, aber nicht mit Eisenchlorid reagiert.

Prüfung. Die Untersuchung des Citronenöls auf Reinheit gehört zu den schwierigsten Aufgaben des analytischen Chemikers. Wie bereits gezeigt wurde, wechseln die Eigenschaften der Öle schon stark mit den Produktionsgebieten, und die zu verschiedenen Zeiten geernteten Früchte geben wiederum Öle, die beträchtliche Abweichungen voneinander zeigen. Hinzu kommt, daß man einen Verschnitt mit den bei der Fabrikation der terpenfreien Öle abfallenden Terpenen bisher noch nicht mit Sicherheit zu erkennen imstande ist, wenn sich der Zusatz in gewissen Grenzen hält. Erschwerend bei der Untersuchung des Citronenöls wirkt auch sein Gehalt an nicht flüchtigen Substanzen, die das Herausarbeiten und die Bestimmung einzelner charakteristischer Bestandteile, wie beispielsweise des Citrals, stören. Die Citralbestimmung im Citronenöl ist überhaupt eins der heikelsten Probleme, da sie bei dem niedrigen Gehalt an diesem Aldehyd außerordentlich genau sein muß, wenn sie ihren Zweck, nämlich Verfälschungen mit andern nicht aldehydischen Körpern nachzuweisen, erfüllen soll. Zu bedenken ist auch, daß der Fälscher leicht durch Zusatz von Citral oder einem citralhaltigen Öl das Fehlende ergänzen kann[1]).

Grobe Verfälschungen lassen sich zunächst durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts und der optischen Drehung feststellen. Wichtige Schlüsse lassen sich oft auch aus der Menge des Abdampfrückstandes ziehen. Verfälschungen mit Terpentinöl werden in den meisten Fällen durch Vergleichen der optischen Drehung der bei der Fraktionierung zuerst übergegangenen 10 % mit der Drehung des ursprünglichen Öls (Destillationsprobe) gefunden. Über den Wert der Löslichkeitsbestimmung nach G. Patanè und G. Ajon (vgl. S. 66, 68) sind die Meinungen noch geteilt. Ebensowenig hat die Viskositätsbestimmung (s. S. 69) bisher Eingang in die Praxis gefunden.

Von den vielen zur Bestimmung von Citral in Citronenölen

---

[1]) Schimmel & Co. (Bericht **1924**, 30) berichten, daß eine Firma 2 Tonnen Citral nach Sizilien einführte!

vorgeschlagenen Verfahren kommen in erster Linie wegen ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit die Klebersche Phenylhydrazinmethode, die in die 10. Ausgabe der nordamerikanischen Pharmakopöe aufgenommen ist, und die verbesserte Hydroxylaminmethode in Betracht.

Weniger genau ist die von Bennett verbesserte Walthersche Methode (mit Hydroxylamin in der Wärme), die zwar übereinstimmende, aber um 10 % zu niedrige Werte liefert.

Bei einem Citral, das mit neutralem Natriumsulfit als 99 %ig befunden worden war, wurden von Schimmel & Co.[1]) mit Hydroxylamin nur 91,1 % Aldehyd ermittelt, während mit Phenylhydrazin 97,1 und 97,7 % gefunden wurden. Ähnlich ist es bei Citronenöl, nur tritt hier der Unterschied wegen des an und für sich geringen Citralgehalts dieses Öls weniger hervor, sodaß auch die Bestimmung mit Hydroxylamin in den meisten Fällen für die Praxis genügen dürfte. Der objektive Beurteiler wird trotzdem auch hier der Phenylhydrazinmethode den Vorzug geben, weil die damit erhaltenen Resultate den tatsächlichen Verhältnissen besser entsprechen und daher richtiger sind.

Von den übrigen, im Folgenden beschriebenen Citralbestimmungsmethoden wird in der Praxis außer der verbesserten Hydroxylaminmethode wohl nur noch das Verfahren von Romeo (s. S. 55) angewandt. Es soll im Laboratorium der Handelskammer in Messina benutzt werden[2]).

CITRALBESTIMMUNGSMETHODEN.

1. Die Klebersche Phenylhydrazinmethode. Ihre Ausführung ist im I. Band, S. 747 beschrieben.

2. Methode von J. Walther. Walther[3]) erhitzt eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat von bekanntem Gehalt mit einer bestimmten Menge Citronenöl (etwa 10 g) und etwas Natriumbicarbonat $^{3}/_{4}$ Stunden auf dem Wasserbade in einem langhalsigen Kolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, zum Sieden. Nach dem Erkalten wird in dem Reaktionsprodukt das unverbrauchte Hydroxylaminchlorhydrat durch Titration mit $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge bestimmt. Die Differenz, die sich zwischen dem angewandten und dem so gefundenen Hydroxylaminchlorhydrat ergibt, ist diejenige Menge, die mit dem Citral in Reaktion getreten ist, woraus sich durch Rechnung dessen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 48.

[2]) H. C. Holtz, Chem. Weekblad **18** (1921), 108.

[3]) Pharm. Zentralh. **40** (1899), 621; **41** (1900), 585.

Prozentgehalt ermitteln läßt. Das Verfahren hat sich wegen der ungenauen Ergebnisse nicht bewährt[1]). Aus diesem Grunde ist es von A. H. Bennett[2]) abgeändert worden, der zur Vermeidung der Kohlensäureentwicklung und der damit unter Umständen verbundenen Verluste an Hydroxylamin statt Natriumbicarbonat Kalilauge verwendet, und zwar so viel, daß eine im Verhältnis zu dem vorhandenen Citral überschüssige Menge Hydroxylamin aus seinem salzsauren Salz frei wird, daß aber noch ein Rest von unverändertem Chlorhydrat vorhanden ist.

Eine Mischung von 20 ccm Citronenöl mit 20 ccm alkoholischer (80 %iger Alkohol) Halbnormal-Hydroxylaminchlorhydratlösung wird mit 8 ccm alkoholischer Normalkalilauge und 20 ccm aldehydfreien, starken Alkohols versetzt und ½ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 250 ccm Wasser, die man zum Teil zum Ausspülen des Rückflußkühlers benutzt, und neutralisiert die noch als Hydroxylaminchlorhydrat vorhandene Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Das nicht an Citral gebundene Hydroxylamin wird nunmehr mit Halbnormal-Schwefelsäure in der Weise titrimetrisch bestimmt, daß man die Endreaktion durch Tüpfelproben mit einer sehr verdünnten Methylorangelösung feststellt. Auf gleiche Weise verfährt man bei einem blinden Versuch ohne Citronenöl, um den Titer der Hydroxylaminlösung zu bestimmen. Aus der Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm Halbnormal-Schwefelsäure ergibt sich die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins und durch Multiplikation mit 0,076 die des Citrals.

Bennett hat die Brauchbarkeit der Methode an reinem Citral erprobt; bei Citronenölen schwankte der so bestimmte Citralgehalt zwischen 4,3 und 5,2 %. Schimmel & Co.[3]) stellten aber fest, daß bei Mischungen mit reinem Citral die Resultate um durchschnittlich 10 % zu niedrig ausfallen.

3. Verbesserte Hydroxylaminmethode. Die Walthersche Methode ist von C. T. Bennett und M. S. Salamon insofern abgeändert worden, als sie das Hydroxylaminchlorhydrat nicht in der Wärme, sondern in der Kälte auf das Öl einwirken lassen[4]). Das Verfahren, das bei Ceylon-Citronellöl im II. Band auf S. 351 beschrieben ist, gibt nach Beobachtungen von Schimmel & Co.[5]) Werte, die mit den nach der Kleberschen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 19 und Oktober **1901**, 21.

[2]) Analyst **34** (1909), 14; Chem. Zentralbl. **1909**, I. 593.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 153; Oktober **1913**, 48.

[4]) Wie die Firma Dauphin in Les Parfums de France **6** (1928), 77 mitteilt, ist die Verbesserung zuerst von ihr durchgeführt worden.

[5]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 152.

Arbeitsweise erhaltenen gut übereinstimmen. Sie hat gegenüber dieser Methode aber den großen Vorteil, daß sie schneller und einfacher ausführbar ist, und daß das Hydroxylaminchlorhydrat unbegrenzt haltbar ist, während Phenylhydrazin sich schon nach kurzer Zeit verfärbt und dann erst nach erfolgter Destillation wieder verwendbar wird. Dementsprechend kann die erforderliche Hydroxylaminchlorhydratlösung vorrätig gehalten werden, während die Phenylhydrazinlösung stets frisch bereitet werden muß.

Man nimmt zu einer Citralbestimmung zweckmäßig 5 g Citronenöl in Arbeit und neutralisiert vorher die freie Säure (Phenolphthalein als Indikator).

4. Methode nach A. Soldaini und E. Bertè[1]).

Man mißt bei einer bestimmten Temperatur in einer zylindrischen, in $^1/_{40}$ ccm geteilten Pipette 5 ccm Citronenöl ab und läßt es in ein etwa 100 ccm haltendes Fraktionskölbchen fließen, dessen Hals sich derartig verengt, daß man ihn durch einen Gummischlauch mit der umgedrehten Pipette verbinden kann. Das seitliche Rohr des Kolbens ist in die Höhe gebogen und kann durch ein Stückchen Schlauch und einen Quetschhahn verschlossen werden. Zu der in dem Kolben befindlichen Essenz bringt man 25 ccm einer gesättigten und etwas überschüssige schweflige Säure enthaltenden Lösung von Kaliumbisulfit und schüttelt kräftig um. Dann digeriert man das Gefäß 10 Minuten lang auf einem kochenden Wasserbade, indem man in kurzen Intervallen tüchtig schüttelt und dafür sorgt, daß der Kolben sich nur so stark erwärmt, daß man seinen Boden noch mit der Hand anfassen kann. Hierauf läßt man unter fortwährendem Schütteln erkalten, erwärmt nochmals 5 Minuten lang, ohne mit dem Schütteln aufzuhören und läßt die Flüssigkeit nun vollständig kalt werden. Jetzt verbindet man das Seitenrohr mit einem Trichter, durch den man nach Belieben Wasser in den Kolben eintreten lassen kann, setzt die gereinigte und getrocknete Pipette mit Hilfe eines Gummischlauches umgekehrt auf die obere Kolbenöffnung, läßt durch den seitlichen Ansatz kleine Mengen Wasser eintreten und veranlaßt unter Klopfen und Stoßen das aufschwimmende Öl, in die Pipette emporzusteigen. Um etwa an der Wand hartnäckig anhaftende Öltröpfchen loszulösen, läßt man durch das Seitenrohr einzelne Luftblasen eintreten, die beim Aufsteigen die öligen Partikel mit sich fortreißen. Ist alles Öl in dem graduierten Teil der Pipette vereinigt, so läßt man die Ölschicht ganz klar werden und liest an der Skala ihr Volumen ab, aus dem man leicht den Gehalt an Volumprozenten berechnen kann. Um diese auf Gewichtsprozente zu reduzieren, legt man als mittleres spezifisches Gewicht des Citronenöls 0,850[2]) zu Grunde.

---

[1]) Metodi generali per l'analisi delle essenze ed in particolare per le essenze esperidee. Boll. chim. farm. **38** (1899), 537; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 22.

[2]) Ist anscheinend ein Druckfehler, es soll wohl 0,859 heißen.

Dieses Verfahren versagt, weil sich an der Grenze der wäßrigen und öligen Zone eine größere oder kleinere Schicht von schleimigen und salzartigen Ausscheidungen bildet, die ein genaues Ablesen unmöglich machen.

5. Methode nach E. J. Parry. Parry[1]) hat vorgeschlagen, das Citral im Citronenöl mit Hilfe der von Tiemann entdeckten Citrylidencyanessigsäure zu bestimmen.

Von 200 ccm Citronenöl werden bei etwa 15 mm Druck ungefähr 175 ccm abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird unter Berücksichtigung der Temperatur gemessen, und davon werden 10 ccm zusammen mit einer Lösung von 5 g Cyanessigsäure in 30 g 15%iger Natronlauge im Cassiakölbchen bei niederer Temperatur kräftig durchgeschüttelt. Die Aldehydanteile des Öls lösen sich in der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit auf, während sich die leichteren, nicht aldehydischen Anteile obendrauf ansammeln; ihr Volumen wird am graduierten Halse des Cassiakölbchens abgelesen, und zwar bei derselben Temperatur, wie vorher das Volumen des gesamten Destillationsrückstandes. Die ermittelte Anzahl ccm ist sodann zunächst von 10 zu subtrahieren; diese Differenz, bezogen auf die Menge des angewandten (200 ccm) und schließlich auf 100 Teile Citronenöl, gibt dessen Prozentgehalt an Aldehyden an.

Obwohl bei Versuchen mit Citralgemischen von bekanntem Gehalt die gefundenen Zahlen mit den berechneten ziemlich gut übereinstimmten (meist wurden etwas zu hohe Werte gefunden), so ist die Methode für Citronenöl deshalb nicht anwendbar, weil eine scharfe Ablesung, wegen der Ansammlung schleimiger Bestandteile an der Trennungsschicht, ähnlich wie bei der Bisulfitmethode, nicht möglich ist[2]).

6. Methode nach S. S. Sadtler[3]). Ihr liegt die von Tiemann gemachte Beobachtung zugrunde, daß beim Schütteln von Citral mit einer neutralen Natriumsulfitlösung Citraldihydrodisulfonsäure entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd:

$$C_9H_{15}CHO + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2CHO + 2NaOH.$$

Durch Titration mit Halbnormal-Salzsäure wird die Menge des freigewordenen Natriumhydroxyds festgestellt und hieraus der Citralgehalt berechnet. Die Ausführung ist die folgende:

5 bis 10 g Citronenöl werden in einem Erlenmeyerkölbchen, nach der Neutralisation der freien Säure mit Halbnormal-Kalilauge, mit der fünffachen Menge einer 20%igen Natriumsulfitlösung versetzt, die vorher unter Benutzung

---

[1]) Chemist and Druggist 56 (1900), 376.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 22.

[3]) Americ. Journ. Pharm. 76 (1904), 84.

von Rosolsäure als Indikator bei Wasserbadtemperatur mit Halbnormal-Salzsäure neutralisiert worden ist. Die Mischung wird unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade erhitzt und das bei der Reaktion entstehende Natriumhydroxyd von Zeit zu Zeit mit Halbnormal-Salzsäure neutralisiert. Die Reaktion ist beendet, sobald die Lösung neutral bleibt, was nach etwa 1/2 Stunde der Fall ist. Aus der verbrauchten Salzsäuremenge ergibt sich die freigewordene Menge Natriumhydroxyd und hieraus der Citralgehalt. Bezeichnet *a* die verbrauchten ccm Halbnormalsäure und *s* die angewandte Ölmenge in Grammen, so findet man den Prozentgehalt an Citral nach der Formel

$$\frac{3{,}8 \cdot a}{s}.$$

Die Endreaktion ist so wenig scharf, daß man zu übereinstimmenden Ergebnissen nicht kommt. Beim Neutralisieren der abgespaltenen Natronlauge mit Halbnormalsäure geht die durch Rosolsäure bedingte anfängliche Rotfärbung sehr allmählich in ein immer helleres Rosa über, und es ist schwer zu entscheiden, welchen Farbenton man als für das Ende der Reaktion maßgebend betrachten soll. Bis zum völligen Farbumschlag der Lösung darf aber nicht titriert werden, da man dann Resultate erhält, die um mehrere Prozente zu hoch ausfallen[1]).

7. Methode nach G. Romeo[2]). Dies Verfahren ist dem Sadtlerschen sehr ähnlich, leidet aber an demselben Mangel, daß eine genaue Titration nicht ausführbar ist. Bei der Nachprüfung war es noch nicht einmal möglich, nach der gegebenen Vorschrift die Lösung scharf einzustellen[3]).

Die Methode gründet sich darauf, daß Citral mit einer Lösung von neutralem und saurem Natriumsulfit unter Bildung von citraltrihydrotrisulfonsaurem Natrium nach folgenden Gleichungen reagiert:

$$\text{I. } C_9H_{15} \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}} + \genfrac{}{}{0pt}{}{2Na_2SO_3}{NaHSO_3} + 2H_2O$$
$$= C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CH(OH)SO_3Na + 2NaOH.$$

$$\text{II. } 2NaOH + 2NaHSO_3 = 2H_2O + 2Na_2SO_3.$$

Demnach entsprechen drei Säureäquivalente einem Molekül Citral.

Zur Ausführung des Versuches wird eine Lösung von 400 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in 1 Liter Wasser + 160 ccm einer gesättigten Kaliumbisulfitlösung gegen Halbnormal-Kalilauge eingestellt, darauf z. B. 25 ccm dieser Lösung mit

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 43.
[2]) Un nuovo metodo di determinazione quantitativa del citral. Messina 1905.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 26.

5 ccm Citronenöl erwärmt, der Säureverbrauch durch Titration (als Indikator wird Rosolsäure empfohlen) ermittelt und der Citralgehalt daraus rechnerisch gefunden. Es wurden Versuche an reinem Citral, Gemischen von Citral und Xylol von bekanntem Citralgehalt und citralhaltigen ätherischen Ölen (gewöhnlichem und terpenfreiem Citronenöl) angestellt. Die vom Verfasser erhaltenen Resultate stimmen unter sich gut überein. Vier verschiedene Citronenöle wiesen einen Gehalt von 3,64 bis 4,48 % Citral auf.

R. O. Brooks[1]) verwendet an Stelle von Natriumsulfit eine neutralisierte Kaliumbisulfitlösung, aber auch diese Abänderung kann nach Schimmel & Co.[2]) die der Methode anhaftenden Mängel nicht beseitigen.

8. Methode nach P. B. Rother[3]). Das Verfahren, das zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen dient, beruht darauf, daß man diese durch Zusatz bestimmter Mengen freien Phenylhydrazins in Phenylhydrazone überführt, das überschüssig zugesetzte Phenylhydrazin mit Jod in Reaktion bringt und darauf das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Nach E. Fischer wirkt Jod auf Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2J_2 = C_6H_5N_3 + C_6H_5NH_2 \cdot HJ + 3HJ.$$

Bei Gegenwart überschüssigen Jods verläuft die Reaktion jedoch nach E. von Meyer in folgender Weise:

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2J_2 = C_6H_5J + N_2 + 3HJ.$$

Man wägt reichlich 5 g Phenylhydrazin ab, löst in etwa 250 ccm angewärmtem Wasser, filtriert zur Entfernung verharzter Produkte in einen Halbliterkolben und füllt nach dem Abkühlen mit ausgekochtem destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die nur wenig haltbare Lösung ist gut verschlossen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Der Titer der Phenylhydrazinlösung wird folgendermaßen bestimmt: In einen Literkolben gibt man etwa 300 ccm Wasser und genau 40 ccm Zehntelnormal-Jodlösung. Alsdann läßt man 10 ccm der Phenylhydrazinlösung aus einer Bürette in ein mit etwa 50 ccm Wasser beschicktes Kölbchen fließen und gibt den Inhalt allmählich unter kräftigem Umschwenken in den Literkolben. Nach etwa 1 Minute wird mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung zurücktitriert; 0,1 g reines Phenylhydrazin entspricht 37 ccm Zehntelnormal-Jodlösung.

Von dem zu prüfenden Citronenöl werden etwa 10 g in einem Wägegläschen abgewogen und zur Vermeidung von Oxydation sofort einige Kubikzentimeter Alkohol hinzugegeben. Man spült sodann den Inhalt des Wägegläschens mit etwa 30 ccm Alkohol in ein Viertelliterkölbchen und läßt nun so viel von der

---

[1]) Americ. Perfumer **3** (1908), 24.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 162.

[3]) Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Bewertung ätherischer Öle. Inaug. Dissert. Dresden 1907.

eingestellten Phenylhydrazinlösung hinzufließen, daß auf ein Mol. Aldehyd oder Keton 1 Mol. Phenylhydrazin kommt. Die Mischung wird dann mehrmals kräftig durchgeschüttelt und unter wiederholtem Durchschütteln etwa 20 Stunden vor Licht geschützt stehen gelassen. Jetzt trennt man das nicht angegriffene Öl im Scheidetrichter ab und wäscht es mehrmals mit Wasser aus, das man mit der zu titrierenden Flüssigkeit vereinigt. Darauf verdünnt man mit Wasser und filtriert durch ein Faltenfilter (bei unklaren Flüssigkeiten unter Zusatz von etwas Gips) in einen Literkolben, der etwa 500 ccm Wasser und 10 bis 20 ccm Zehntelnormal-Jodlösung enthält, je nach der Menge des angewendeten Phenylhydrazins. Während des Filtrierens ist öfter umzuschwenken. Das Filter wird gut mit Wasser nachgewaschen, sodann wird nach Zusatz von Stärkelösung mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Der Prozentgehalt x an Aldehyd berechnet sich nach der Formel: $x = \frac{d \cdot M}{100 \cdot 4 \cdot s}$, worin d die Differenz zwischen den dem angewandten Phenylhydrazin entsprechenden und den beim Versuche verbrauchten Kubikzentimetern Zentelnormal-Jodlösung bedeutet und M das Molekulargewicht, s die Menge der angewandten Substanz in Grammen ausdrückt.

Bei der Nachprüfung[1]) dieser Methode stellte sich heraus, daß sie im allgemeinen wohl brauchbare Resultate liefert, aber in bezug auf Genauigkeit die volumetrische Bisulfitmethode und die Sulfitmethode nicht bedeutend übertrifft; für die praktische Anwendung in der Technik hat sie den beiden erwähnten Verfahren gegenüber keine Vorzüge, da sie wegen der geringen Haltbarkeit der erforderlichen Lösungen viel zu umständlich ist und es zu lange dauert, bis man das Resultat der Untersuchung erfährt. Sie ist auch nicht so zuverlässig, daß man aus dem Citralgehalt direkt auf die Qualität des Öls Schlüsse ziehen könnte; die Differenzen, die gefunden wurden, sind so groß, daß man auf Grund der Citralbestimmung allein erheblich verfälschte Öle noch für gut befinden könnte.

9. Methode von P. Bruylants. Bereits seit langer Zeit benutzt man zum Nachweis bestimmter Körper (z. B. Sauerstoff, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff) das Blutspektrum, indem man die durch sie hervorgerufenen Veränderungen der Spektra beobachtet. Daraufhin hat nun Bruylants[2]) das spektroskopische Verhalten des Blutes zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden herangezogen und ist dabei von folgenden Er-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 123.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) **1907**, 217, 955. — Annal. de Pharm. **13** (1907), 321.

wägungen ausgegangen. Setzt man gelbes Schwefelammonium und eine kleine Menge Aldehyd zu defibriniertem Blut, so verlieren die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins an Intensität, bis allmählich zwischen ihnen ein drittes Band erscheint, das an Deutlichkeit zunimmt und schließlich die gleiche Intensität erreicht wie die beiden Streifen des Oxyhämoglobins, die sich darauf weiter verändern. Bruylants weist darauf hin, daß nach seiner Methode bei Citralbestimmungen im Citronenöl allerdings alle aldehydischen Bestandteile des Öls bestimmt werden, was aber für die Brauchbarkeit des Verfahrens ohne Belang ist, da die andern Aldehyde neben Citral in nur geringen Mengen vorhanden sind.

Zur Ausführung der Bestimmung sind folgende Instrumente und Reagenzien nötig: 1. Ein Spektrophotometer nach d'Arsonval, dessen Gesichtsfeld zu vergleichenden Beobachtungen in zwei übereinanderliegende, gleiche Teile geteilt ist, nebst den zugehörigen Gefäßen zur Aufnahme der Lösungen, Büretten und Reagensröhren. 2. Eine aus frischem, defibriniertem Schweineblut hergestellte 3%ige Blutlösung, die im Spektroskop die beiden charakteristischen Streifen des Oxyhämoglobins zeigt. 3. Eine Schwefelammoniumlösung, auf deren Herstellung zur Erzielung der beabsichtigten Wirkung besondere Sorgfalt zu verwenden ist (ein bestimmtes Volumen Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, mit einem etwas größeren Volumen Ammoniak versetzt und das so erhaltene ammoniakalische Sulfid einige Tage dem Lichte ausgesetzt). 4. Vergleichscitrallösungen mit 3, mit 4 und 5% Citral in citralfreiem Öl. 5. Durch Kochen über Kali und m-Phenylendiaminchlorhydrat von Aldehyd befreiter 94%iger Alkohol.

Der Ausführung der Bestimmung haben Vorversuche voranzugehen, durch die der Aldehydgehalt annähernd festgestellt wird. Je 9 ccm der Blutlösung werden unter ganz gleichen Versuchsbedingungen (am besten von zwei Personen) mit je 1 ccm Schwefelammoniumlösung versetzt, dann, ohne umzuschütteln, zu gleicher Zeit langsam mit der Lösung des zu untersuchenden Öls resp. der 5%igen Vergleichscitrallösung überschichtet. Beide Lösungen sind so hergestellt, daß auf 1 ccm des aldehydhaltigen Öls 5 ccm Alkohol kommen. Zunächst werden 0,15 ccm jeder Lösung zugefügt. Dann werden die Gefäße etwa eine halbe Minute geschüttelt. Nach Abscheidung der unlöslichen Anteile wird die untere Schicht herauspipettiert und in die Spektroskopgefäße gefüllt. Bei genügend schnellem Arbeiten kann man zunächst die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins in beiden Teilen des Gesichtsfeldes feststellen, dann erscheint der Streifen in der Mitte als erste Phase der Reaktion, und zwar in beiden Teilen zu gleicher Zeit, wenn die Aldehydmengen in beiden Lösungen völlig gleich sind. Ist dies nicht der Fall, so wird nach und nach die Menge der alkoholischen Lösung des Öls um hundertstel Kubikzentimeter vermehrt oder vermindert, während die Menge der Versuchslösung unverändert bleibt. Nach 5 bis 6 Versuchen kann so der Aldehydgehalt angenähert be-

stimmt werden. Bei der nunmehr folgenden genauen Bestimmung arbeitet man mit einer Vergleichslösung, deren Aldehydgehalt sich möglichst dem des zu untersuchenden Öls nähert. Wenn das Öl weniger als 5 % Aldehyde enthält, geht man von einer Vergleichslösung mit 3 oder 4 % Citral aus, bei mehr als 5 % Aldehydgehalt verwendet man die 5 %ige Lösung und stellt genau wie vorher auf gleichzeitiges Erscheinen des mittleren Absorptionsstreifens ein. Nach einiger Übung läßt sich eine vollständige Bestimmung leicht in einer halben Stunde ausführen. Die Resultate sind ziemlich genau. In einem zusammengestellten künstlichen Öle mit 5,06 % Aldehydgehalt wurden 4,9 % festgestellt.

Der von Bruylants an verschiedenen Citronenölen ermittelte Citralgehalt betrug in Volumenprozenten:

Messinaer Öl, Ernte 1906: 4,58 und 4,65 %; Ernte Januar 1905: 5,42 und 5,52 %; Ernte November 1904: 6,47 %.

Öl aus Reggio, Ernte 1906: 5,10 und 5,14 %.

Einige Handelsöle gaben Werte von 3,5 und 3,7 %, ein andres enthielt nur 2,86 %.

So interessant dies Verfahren auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus sein mag, so ist es für den Gebrauch im analytischen Laboratorium viel zu kompliziert, um zur Beurteilung ätherischer Öle verwendet zu werden. Aus diesem Grunde scheint es in der Praxis bisher überhaupt noch nicht benutzt worden zu sein.

10. Methode nach E. M. Chace[1]). Sie beruht auf der Eigenschaft der fuchsinschwefligen Säure, sich bei Gegenwart von Aldehyden zu röten, und zwar je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds mehr oder weniger stark. Durch vergleichende Versuche mit Lösungen von bekanntem Aldehydgehalt wird die Menge des letzteren in dem zu untersuchenden Öl ermittelt.

Zur Ausführung der Bestimmung gehören: 1. Fuchsinschweflige Säure: 0,5 g Fuchsin werden in 100 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von schwefliger Säure hinzugesetzt, die 16 g SO_2 enthält. Man läßt bis zur Entfärbung stehen und füllt dann zum Liter auf. Die Lösung muß alle 2 bis 3 Tage erneuert werden, da sie sehr bald verdirbt. 2. Vollkommen aldehydfreier Alkohol von 95 Volumprozent. Um den Aldehyd bis auf minimale Spuren aus dem Alkohol zu entfernen, läßt man letzteren mehrere Tage über Alkali stehen, destilliert dann ab und kocht das Destillat noch mehrere Stunden am Rückflußkühler mit m-Phenylendiaminhydrochlorid, und zwar mit 25 g pro Liter; der Alkohol wird hierauf wieder abdestilliert und ist dann gebrauchs-

[1]) A method for the determination of citral in lemon oils and extracts. Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1472.

fertig. 3. Eine Normalcitrallösung („standard solution"), d. h. eine 0,1 %ige Lösung von Citral in 50 %igem, aldehydfreiem Alkohol. Sämtliche, auch die folgenden Lösungen werden genau bei 15° eingestellt und bei dieser Temperatur auch alle Bestimmungen ausgeführt, indem man die Gefäße vor dem Vergleich 10 Minuten lang in ein Wasserbad von 15° bringt. Ganz besonders hat man eine höhere Temperatur zu vermeiden.

Man verfährt nun folgendermaßen: Je 2 g der zu untersuchenden Citronenöle werden mit aldehydfreiem Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Von diesen Lösungen bringt man je 4 ccm in völlig gleich große Gläser, fügt 20 ccm aldehydfreien Alkohols und hierauf 20 ccm fuchsinschwefliger Säure hinzu und füllt schließlich mit Alkohol auf 50 ccm auf; das Ganze wird gut durchgemischt. Mit der oben angegebenen Normallösung werden in derselben Weise Vergleichsproben von bekanntem Citralgehalt hergestellt. Alle Lösungen läßt man 10 Minuten lang im Wasserbade und vergleicht sodann die Farbtöne, entweder direkt oder mit Hilfe eines Kolorimeters.

Wie Chace durch Versuche mit Gemischen von bekanntem Citralgehalt feststellte, liefert die Methode bei Mischungen von Citral und Limonen recht befriedigende Resultate; die gefundenen Werte differierten durchschnittlich um nicht mehr als 0,2 % von dem wirklichen Gehalt an Citral. Bei Citronenölen waren die Ergebnisse weniger günstig, nichtsdestoweniger blieb auch hier die Fehlergrenze meist unter 0,5 %.

Bei der Nachprüfung des Verfahrens durch Schimmel & Co.[1]) bedienten sich diese nicht eines Kolorimeters, sondern stellten die Farbtöne durch direkten Vergleich fest. Sie verfuhren derart, daß mit der Normallösung acht verschiedene Proben in der oben beschriebenen Weise mit fuchsinschwefliger Säure und Alkohol hergestellt wurden, und zwar so, daß jede folgende Probe 1 ccm Lösung = 1 mg Citral mehr enthielt als die vorhergehende; das erste Glas enthielt 1 ccm Normallösung = 1 mg Citral, das achte also 8 ccm Lösung = 8 mg Citral. Dabei ergab sich nun, daß die einzelnen Lösungen bis zu einem Gehalt von 5 mg Citral noch deutliche Farbenunterschiede von Milligramm zu Milligramm zeigten, während die Färbung bei einem Gehalt von mehr als 5 mg Citral so intensiv wurde, daß keine Unterschiede mehr wahrnehmbar waren. Kleinere Differenzen im Gehalt der Lösungen als 1 mg waren durch bloßen Vergleich ohne Kolorimeter nur bei ganz schwachen Lösungen — etwa bis zu 2 mg Citralgehalt — zu erkennen.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 124.

Bei Citronenölen läßt sich nach Schimmel & Co. auf diese Weise der Citralgehalt überhaupt nicht sicher feststellen, weil hier die Lösung infolge der im Citronenöl enthaltenen wachsartigen Bestandteile leicht verschleiert ist, wodurch es unmöglich wird, den Ton der Rotfärbung mit voller Schärfe zu erkennen. Das bringt aber erhebliche Fehler mit sich. Die durch den Farbenvergleich gefundene Citralmenge ist mit 1250 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt des Öls an Citral auszudrücken. Ist man nun im Zweifel darüber, ob der Farbenton einen Citralgehalt von 3 mg oder von 4 mg (feinere Unterschiede lassen sich bei Citronenöl überhaupt nicht machen) anzeigt, so berechnen sich daraus für das Öl Prozentgehalte an Citral von $0{,}003 \cdot 1250 = 3{,}75$ oder $0{,}004 \cdot 1250 = 5{,}0$, also Resultate, die um 1,25 % differieren. Das dürfte bei dem geringen Citralgehalt der Citronenöle aber doch zu viel sein, um die Methode, die für die Citralbestimmung von Citronenextrakten gewiß ganz brauchbar ist, auch für Citronenöle empfehlen zu können, eine Ansicht, die übrigens auch Chace in seiner Arbeit ausgesprochen hat.

11. Methode von R. S. Hiltner[1]). Zur Bestimmung von Citral in Citronenextrakten und Citronenölen empfiehlt Hiltner ebenfalls eine kolorimetrische Methode, die darauf beruht, daß eine verdünnte alkoholische Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur auf Zusatz von Citral eine gelbe Färbung annimmt, deren Intensität mit steigendem Citralgehalt zunimmt.

Man benutzt hierzu eine am besten jedesmal frisch zu bereitende 1%ige Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat in 50%igem Alkohol, die vollkommen farblos und klar sein muß, was man nötigenfalls durch Behandeln mit Tierkohle und Filtrieren erreicht. Durch vergleichende Versuche mit einer Lösung von bekanntem Citralgehalt (0,25 g Citral zu 250 ccm in 50%igem Alkohol gelöst) wird die Menge des Citrals in dem zu untersuchenden Extrakt oder Öl ermittelt.

Zur Bestimmung werden 1,5 bis 2 g Citronenöl mit 90 bis 95%igem Alkohol auf 50 ccm verdünnt; von dieser Lösung bringt man 2 ccm in das Kolorimetergefäß, setzt 10 ccm Phenylendiaminlösung hinzu und füllt sodann bis zu einem bestimmten Volumen auf. Mit der oben angegebenen Standardlösung stellt man gleichzeitig in ganz analoger Weise Vergleichsproben an, bis derselbe Farbenton erreicht ist, wie bei der zu prüfenden Lösung. Aus der Menge der hierzu erforderlichen Standardlösung läßt sich dann der Citralgehalt des Citronenöls berechnen.

---

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 1 (1909), 798; Chem. Zentralbl. **1910**, I. 1899.

Stellt man die Versuche, der Vorschrift entsprechend, bei Zimmertemperatur an, so wird die Reaktion weder durch den etwa im Alkohol vorhandenen Acetaldehyd, noch durch die übrigen Bestandteile des Citronenöls beeinflußt. Bei durch Oxydation veränderten Citronenölen ist das Verfahren aber unbrauchbar, da hier je nach dem Grade der Oxydation eine gelblichgrüne bis grünlichblaue Färbung auftritt.

12. Methode von L. D. Little. Zur Bestimmung von Citral in Citronenölen und Citronenextrakten hat auch Little[1]) ein kolorimetrisches Verfahren ausgearbeitet. Als Reagens benutzt er Amidol (Diamidophenolhydrochlorid), das insofern von Vorteil ist, als es nicht mit Acetaldehyd reagiert, wodurch sich die besondere Reinigung des zur Lösung notwendigen Äthylalkohols erübrigt, wenn es auch zweckmäßig ist, diesen vorher über Kaliumhydroxyd zu destillieren. Die Ausführung der Bestimmung ist ähnlich wie bei der Chaceschen Methode[2]), sie gestaltet sich aber dadurch einfacher, daß irgendein Erwärmen der Lösungen nicht notwendig ist, sondern daß man bei Zimmertemperatur arbeiten kann.

Man gebraucht dazu eine Amidollösung (0,2 g Amidol in 100 ccm 65 %igen Alkohols) und eine Lösung von Citral in 50 %igem Alkohol, die im ccm 0,001 g Citral enthält. Von dieser letzteren, die zum Vergleich dient, werden genau 2 ccm in ein Kolorimeterrohr gebracht, 20 ccm 65 %iger Alkohol und 15 ccm Amidollösung hinzugefügt und die Mischung mit 65 %igem Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt.

In gleicher Weise setzt man eine Probe mit einer Lösung des zu prüfenden Citronenöls oder Extraktes an, schüttelt die Gemische tüchtig durch und überläßt sie dann 5 bis 10 Minuten der Ruhe, nach welcher Zeit das Maximum der Färbung erreicht ist. Die Farbentöne werden hierauf miteinander verglichen und daraus der Gehalt an Citral ermittelt; eventuell wird der Vergleich nach 15 oder 20 Minuten wiederholt. Von Extrakten macht man sich mit 50 %igem Alkohol eine 50 %ige Lösung, während von Ölen 1 g in so viel 85 %igem Alkohol gelöst wird, daß das Volumen 40 ccm beträgt; die Lösung ist klar zu filtrieren. Zur Prüfung wird in beiden Fällen, genau wie von der Citrallösung, 2 ccm Lösung genommen.

Das zu den Versuchen benutzte Kolorimeter ist eine Modifikation des Schreinerschen. Hinsichtlich der näheren Einzelheiten über die Einrichtung sei auf die Originalarbeit verwiesen, die auch eine Abbildung des Instruments bringt.

[1]) Americ. Perfumer 9 (1914), 74.

[2]) Siehe Nr. 10.

Bei Citronenölen fand Little nach dieser Methode zwischen 3,14 und 4,68 % Citral.

13. Methode von G. Ajon. Die mit einem Gemisch von Terpenen (Abfallprodukten bei der Herstellung terpenfreier Öle) und Citral verfälschten Öle kommen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den echten sehr nahe, so daß bei ihnen die gebräuchlichen Untersuchungsweisen häufig versagen, Ajon hat nun gefunden, daß Unterschiede zwischen reinen und verfälschten Ölen festzustellen waren, wenn man sie auf gleiche Weise fraktionierte, die einzelnen Fraktionen mit Natriumsulfit-[1]) oder Natriumbisulfitlösung[2]) schüttelte und dann in dem behandelten Anteil das nicht vollständig entfernte Citral nach der Phenylhydrazinmethode bestimmte. Dies Verfahren hat sich aber bei der Citronenöluntersuchung nicht einbürgern können, teils weil es zu umständlich und zeitraubend ist, teils wegen des Fehlens einer theoretischen Begründung des Ausschüttelungsvorgangs.

Vergleicht man die nach den einzelnen Methoden für Citral gefundenen Werte, so findet man ziemlich große Abweichungen, so daß es notwendig ist, bei Analysen jedesmal das angewandte Verfahren anzugeben. Es geben als Citralgehalt von reinen (oder für rein angesehenen) Citronenölen an: Soldaini und Bertè[3]): 6,5 ccm in 100 ccm Öl; Parry[4]): 5 bis 6 %; Parry[5]): 3 %; Sadtler[6]): 5,26 %; Bertè[7]): 6,85 bis 7,4 %; Romeo[8]): 3,64 bis 4,48 %; Rother[9]): 5,25 bis 5,9 %; Bruylants[10]): 2,86 bis 6,47 %;

---

[1]) Sulle essenze di limone. Estr. Annali R. Stazione di Agricoltura e Frutticoltura Bd. V. 1919, S. 8.

[2]) Sull' adulterazione delle essenze di limone con terpeni. Giornale di chimica industriale ed applicata, Settembre **1922**; Annali della R. Stazione di Agrumicoltura e Frutticoltura **6** (1922), 53.

[3]) Boll. Chim. Farm. **38** (1899), 537; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 22.

[4]) Chemist and Druggist **56** (1900), 376.

[5]) Ebenda **63** (1903), 820.

[6]) Americ. Journ. Pharm. **76** (1904), 84.

[7]) Chem. Ztg. **29** (1905), 805; Chemist and Druggist **66** (1905), 682.

[8]) Un nuovo metodo di determinazione quantitativa del citral. Messina 1905; Bericht Oktober **1905**, 26.

[9]) Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Bewertung ätherischer Öl. Inaug. Dissert., Dresden 1907.

[10]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), Nr. 3, **1907**, 217. — Annal. de Pharm. **13** (1907), 321.

Bennett[1]): 4,3 bis 5,2%; Chace[2]): 4,1 bis 7,0%; Little[3]): 3,14 bis 4,68%.

Der Citralgehalt reiner Citronenöle beträgt nach der Kleberschen oder der verbesserten Hydroxylamin-Methode, die als die zuverlässigsten gelten, 3,5 bis 5%, meist um 4% herum. Die in verschiedenen Citronenölen enthaltene Menge Citral schwankt demnach um mehr als 20%. Man kann also aus dem Citralgehalt nur dann auf eine Verfälschung schließen, wenn diese recht beträchtlich ist. Denn ein Öl, das ursprünglich 5% Citral enthält, würde einen Zusatz mit 20% eines nicht aldehydischen Mittels vertragen, ohne daß es durch die Citralbestimmung entdeckt würde. Immerhin ist die Citralbestimmung zur Begutachtung eines Citronenöls unerläßlich.

DIE DESTILLATIONSPROBE. Sie dient hauptsächlich zum Nachweis von Terpentinöl. Es können Citronenöle ein normales Drehungsvermögen aufweisen und trotzdem mit Terpentinöl verfälscht sein, wenn nämlich zum Ausgleich der verminderten Drehung Pomeranzenöl zugesetzt wurde. Dies wird durch Prüfung einzelner Fraktionen des Öls im Polarisationsapparat entdeckt. Bei reinen Ölen ist der Drehungswinkel der bei der Destillation zuerst übergegangenen 10% um höchstens 5 bis 6° kleiner, als der des ursprünglichen Öls[4]). Bei terpentinölhaltigen Ölen ist die Differenz viel größer. Zur Destillation verwendet man ein sogenanntes Ladenburgsches Fraktionskölbchen mit drei Kugeln (Abbildung Bd. I, S. 712) und destilliert von 50 ccm des zu untersuchenden Öls genau 5 ccm langsam ab. Anfangs gehen einige Wassertropfen über, die das Destillat trüben und durch Schütteln mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat entfernt werden. Nach dem Filtrieren wird das Destillat in einem 50 mm langen Rohr im Polarisationsapparat unter genauer Berücksichtigung der Temperatur untersucht. Das Resultat wird nach der in der Anmerkung 1 auf Seite 34 angegebenen Weise auf 20° umgerechnet und von der ebenfalls auf 20° bezogenen Drehung des ursprünglichen Öls abgezogen[5]).

---

[1]) Analyst **34** (1909), 14; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 112.

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **28** (1906), 1472.

[3]) Americ. Perfumer **9** (1914), 74.

[4]) Chace beobachtete einmal sogar bis 6,17°.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 30.

In manchen Fällen, besonders wenn man nur wenig Öl zur Verfügung hat, ist die Modifikation von Soldaini und Bertè[1]) vorzuziehen. Diese besteht darin, daß man von 25 ccm Öl die Hälfte abdestilliert. Die Drehung der bei der Destillation von reinem Öl übergegangenen 50 % ist höher als die des ursprünglichen Öls und höher als die des Rückstandes. Bei Terpentinölverfälschung wird die erste Hälfte stets niedriger drehen.

Jedenfalls leistet das so abgeänderte Verfahren nicht mehr als die ursprüngliche Schimmelsche Probe, bei der man übrigens auch im Notfall mit 25 ccm Öl auskommen kann. Beim Nachweis des Zusatzes von Citronenölterpenen versagen beide[2]). Auch der Vorschlag von H. E. Burgess[3]), die Destillation bei vermindertem Druck vorzunehmen, bietet keine besonderen Vorteile.

PINENNACHWEIS NACH CHACE. Von der Erwägung ausgehend, daß im reinen Citronenöl höchstens Spuren Pinen enthalten sind, hat E. M. Chace[4]) ein Verfahren veröffentlicht, durch das selbst kleine Mengen zugesetzten Terpentinöls nachweisbar sein sollen. Es beruht auf der Beobachtung, daß die Nitrosochloride des Pinens und Limonens in verschiedenen, unter dem Mikroskop leicht zu unterscheidenden Kristallformen kristallisieren. Während sich das Pinenderivat in Blättchen ausscheidet, kristallisiert das Limonennitrosochlorid in nadelförmigen Kristallen. Chace verfährt folgendermaßen:

Er destilliert von 50 ccm Öl aus einem Ladenburgkölbchen 5 ccm ab und stellt hieraus unter Anwendung von Äthylnitrit nach der Wallachschen Vorschrift das Nitrosochlorid dar. Die Mischung bleibt zunächst 15 Minuten im Kältegemisch, die ausgeschiedenen Kristalle werden dann abgesogen, mit 50 ccm 95 %igen Alkohols ausgewaschen, die Mutterlauge nochmals 15 bis 20 Minuten in das Kältegemisch gestellt und die nun noch gebildeten Kristalle mit den zuerst erhaltenen vereinigt. Man wäscht gut mit Alkohol, löst nach dem Trocknen in mög-

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II. (1897), 25.

[2]) Vgl. auch Bertè, Boll. Chim. Farm. Mai **1904**, Heft 10; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 24. — Chemist and Druggist **66** (1905), 713.

[3]) Chemist and Druggist **75** (1909), 946.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **30** (1908), 1475; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 53. — The occurrence of pinene in lemon oil. U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry, Circular No. 46. 30. Oktober 1909.

lichst wenig Chloroform und fügt dann soviel heißen Methylalkohol hinzu, daß beim Abkühlen Kristallisation eintritt. Schließlich setzt man noch etwas mehr Methylalkohol zu und filtriert die Kristalle dann ab. Zur Prüfung unter dem Mikroskop werden sie am besten in Olivenöl eingebettet. Auf diese Weise konnte Chace noch einen Zusatz von 2 % Terpentinöl entdecken, während sich bei Verwendung eines dreikugeligen Glinskyschen Fraktionieraufsatzes sogar noch 0,5 % Terpentinöl nachweisen ließen. Zusätze von 10 bis 15 % wurden schon erkannt, wenn die Darstellung des Nitrosochlorids mit dem ursprünglichen Öl vorgenommen wurde.

Gegen die Brauchbarkeit und die Berechtigung des Verfahrens haben sich J. C. Umney[1]), sowie Parry[2]) gewandt. Wiley[3]) stellt zur Rechtfertigung dieser Untersuchungsmethode fest, daß seit ihrer Einführung beim Bureau of Chemistry of the U. S. Department of Agriculture kein einziges Öl mehr importiert worden sei, das man hätte beanstanden müssen.

Jedenfalls ist es notwendig, sich bei der Untersuchung streng an die gegebene Vorschrift zu halten. Bei Feststellung kleiner Mengen von Pinennitrosochlorid wird man das Öl passieren lassen müssen und es erst bei Gegenwart größerer Mengen beanstanden.

BESTIMMUNG DER MENGE DER IN VERDÜNNTEM ALKOHOL LÖSLICHEN BESTANDTEILE NACH PATANÈ. Das Citronenöl besteht bekanntlich zum größten Teil aus Terpenen und Sesquiterpenen, Körpern, die für den Geruch des Öls von geringer Bedeutung sind. Während nun diese Verbindungen so gut wie unlöslich in 80 %igem Alkohol sind, lösen sich die geruchlich wertvollen Bestandteile des Öls leicht darin. G. Patanè[4]) hält deswegen die Bestimmung der Löslichkeit für ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung des Wertes von Citronenölen und hat hierauf ein Untersuchungsverfahren gegründet. Er wendet zwei verschiedene Methoden an.

---

[1]) Brit. and Colon. Druggist **1909**, 447; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 56.

[2]) Chemist and Druggist **75** (1909), 875. — Americ. Perfumer **4** (1910), 214.

[3]) Chemist and Druggist **75** (1909), 913. — Americ. Perfumer **4** (1910), 226.

[4]) Per un più razionale apprezzamento delle essenze di limone. Acireale 1912.

Die eine besteht darin, daß man bei genau 20° gleiche Mengen Öl und Alkohol bestimmter Stärke in einem 10 ccm fassenden, in 0,1 ccm eingeteilten Zylinder durchschüttelt. Nachdem die Mischung vollständig zur Ruhe gekommen ist, liest man ab, um wieviel Teilstriche die Alkoholschicht zugenommen hat. Nach der andern Methode werden im Probierglase gleiche Mengen Öl und Alkohol bestimmter Stärke gemischt und bis zur völligen Lösung erwärmt. Sodann läßt man die Mischung unter fortwährendem Rühren mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer erkalten, bis sich Trübung zeigt. In diesem Augenblick wird die Temperatur abgelesen. Temperaturunterschiede von $^1/_{10}$ Grad verursachen schon Trübung. Alle Öle gleicher Trübungstemperatur zeigen bei der ersten Probe das gleiche Löslichkeitsverhältnis, so daß sich eine vergleichende Skala zwischen Trübungstemperatur und Löslichkeit herstellen läßt. Meistens kann man sich darauf beschränken, nur die zweite Probe zu machen, die schnell ausführbar und trotzdem sehr genau sein soll.

Durch Zusatz von 10 % Terpenen erhöht sich die Trübungstemperatur um mehr als einen Grad, bei 20 % um ungefähr zwei Grade und so fort, aber mit dem Unterschied, daß die Temperaturintervalle mit steigendem Terpengehalt immer kleiner werden. Außerdem soll das Verhältnis zwischen dem Citralgehalt und der Löslichkeit weitere Schlüsse auf die Beschaffenheit des Öls zulassen.

Der dazu verwendete Alkohol muß sehr genau eingestellt sein, da sich die Trübungstemperatur schon bei einem Unterschied von einem Zehntel in der Gradstärke des angewandten Alkohols ändert. Für die zweite Probe wäre es nach Patanè zweckmäßig, Methylalkohol statt Äthylalkohol zu verwenden, denn in jenem ist das Öl weniger löslich, so daß die Trübungstemperatur über der atmosphärischen Zimmertemperatur liegt und es nicht nötig ist, künstlich zu kühlen, wie man es bei Äthylalkohol von 93 bis 94 % Stärke tun müßte.

Die gleichen Proben lassen sich vorteilhaft auch auf Pomeranzen- und Mandarinenöle anwenden, die weit weniger löslich sind als Citronenöl.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit muß man berücksichtigen, daß sich die Öle verschiedener Herkunft verschieden verhalten, da die Beschaffenheit des Bodens die Zusammensetzung der Öle beeinflußt.

Die mit Hilfe von Terpenen und Citral verfälschten Öle sind häufig durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts und der

optischen Drehung nicht als solche zu erkennen. Es soll dies aber nach G. Ajon[1]) möglich sein, wenn man die Löslichkeit der entsprechenden Fraktionen eines echten Öls mit der eines verdächtigen vergleicht. Er bestimmt die „kritische Lösungstemperatur", d. h. den Temperaturgrad, bei dem ein Gemisch der Ölfraktion mit Alkohol von bestimmter Stärke eine klare Lösung gibt. Der Ausdruck kritische Lösungstemperatur ist nach der Definition von Crismer[2]) und Reychler[3]) die Temperatur, bei der zwei Flüssigkeiten von begrenzter gegenseitiger Löslichkeit ein homogenes Gemisch bilden.

Ajon bereitete sich ein Mischung von 270 ccm Citronenöl, 30 ccm Limonen, 0,9 ccm reinem Citral und 0,6 g Sesquiterpen. Mittels der üblichen Konstanten (d_{15° 0,8600; $[\alpha]_D + 60° 52'$; kritische Lösungstemperatur 66,1°) war dieses Kunstprodukt von einem echten Öl nicht zu unterscheiden. Auch die Siedepunkte von je 25 verschiedenen Fraktionen der beiden Öle lagen sehr nahe beieinander. Dagegen zeigten die kritischen Lösungstemperaturen der jeweils einander entsprechenden Fraktionen teilweise, insbesondere bei den letzten Destillaten, bemerkenswerte Unterschiede, die durch den verschiedenen Gehalt der beiden Proben an sauerstoffhaltigen Bestandteilen bedingt waren.

Zur Bestimmung wurden je zwei ccm der zu prüfenden Fraktion und 89%igen Alkohols in ein geeignetes Glas gegeben, das in ein allmählich zu erwärmendes Wasserbad tauchte. Die kritische Lösungstemperatur war in dem Augenblicke erreicht, wo die trübe Flüssigkeit klar wurde, und konnte an dem in die Probe tauchenden Thermometer abgelesen werden. Das Verfahren soll äußerst empfindlich sein, doch führt nur peinlich genaues Arbeiten, vor allem Einhalten ganz gleicher Versuchsbedingungen zum Ziel.

Später hat Ajon[4]) die kritischen Lösungstemperaturen von Fraktionen, die vorher mit Bisulfitlösung behandelt waren (vgl. S. 63), bestimmt.

[1]) Sulle essenze di limone. Estr. Annali R. Stazione di Agricoltura e Frutticoltura Vol. IV, S. 209; Vol. V (1919), S. 1.

[2]) Revue internationale des falsifications 1898, S. 100.

[3]) Les théories physico-chimiques, Paris 1901, S. 114. Vgl. auch v. Rechenberg, Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle, Leipzig 1910, S. 556.

[4]) Annali della R. Stazione sperimentale di Agrumicoltura e Frutticoltura 6 (1922), 53, 67. — Giornale di chim. ind. ed applic. Januar 1922.

Nach dem Urteil von G. Romeo und U. Giuffrée[1]) hat die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur nur beschränkten Wert bei der praktischen Untersuchung von Citronenölen.

VISKOSITÄTSBESTIMMUNG. Nach Versuchen von E. Dowzard[2]) soll die Bestimmung des Viskositätsgrades ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung der Reinheit bez. Qualität ätherischer Öle darstellen, und da es wünschenswert ist, gerade beim Citronenöl die Anhaltspunkte zur Bestimmung seines Wertes zu vermehren, wurden im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) eine Reihe von Viskositätsbestimmungen ausgeführt, die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind. Der bei diesen Versuchen verwendete Apparat war derselbe, den Dowzard gebrauchte, nämlich das Viskosimeter von Reischauer; die zu Grunde gelegte Einheit ist die Ausflußzeit von 25 ccm Wasser bei 20°, welche gleich 100 gesetzt wird. Die Viskositätszahl der geprüften Citronenöle berechnet sich nach der Formel

$$V = \frac{O}{W} \times 100.$$

Hierbei ist

O = Ausflußzeit für 25 ccm Öl bei 20° in Sekunden,
W = „ „ 25 „ Wasser bei 20° in Sekunden.

Die Versuche von Schimmel & Co. haben für Citronenöl, besonders was den Nachweis von Citrenzusatz anbelangt, zu keinem ermutigenden Ergebnis geführt, denn die Zahlen für Citren und Citronenöl liegen viel zu nahe beieinander, als daß man eine Verfälschung dieses mit jenem erkennen könnte. Erschwerend für die Aufstellung von Normen wirkt noch der Umstand, daß die mit verschiedenen Reischauerschen Instrumenten erhaltenen Zahlen nicht miteinander übereinstimmen, also nicht vergleichbar sind. Während Dowzard für reines Citronenöl die Viskositätszahl 139,6 fand, lagen die von Schimmel & Co. hierfür ermittelten Zahlen zwischen 109,8 und 122,9. Für Citren stellte Dowzard 105,8 fest, Schimmel & Co. hingegen 103,2.

---

[1]) Estratto dagli Atti del I. Congresso Nationale di Chimica pura ed applicata. Roma **1923**, S. 322.
[2]) Chemist and Druggist **57** (1900), 168.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 26.

Die Ergebnisse der Schimmelschen Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Herkunft des Öls:	$d_{15°}$	$\alpha_{D20°}$	Viskosität bei 20° (Wasser = 100)
Messina I	0,8576	+61° 10′	120,0
„ Handpressung . .	0,8572	+60° 18′	109,8
„ „ . .	0,8594	+61° 57′	114,6
„ Maschinenpressung	0,8574	+61° 4′	122,9
„ Handpressung . .	0,8565	+61° 27′	111,3
„ „ . .	0,8568	+61° 32′	112,0
„ „ . .	0,8583	+62° 10′	111,3
Palermo I	0,8592	+60° 20′	117,0
„ II	0,8591	+59° 12′	121,0
Messina II	0,8568	+61° 28′	113,6
Citren aus Citronenöl			
von Palermo	0,8533	+65° 6′	103,2
„ Messina	0,8514	+66° 35′	102,1
d-Limonen, roh	0,8528	+101° 35′	100,9
Limonen, rein	0,8470	+117° 40′	100,2
Citral, frisch	0,8932	±0	201,4
„ alt	0,8967	±0	207,8

Der Grund für diese großen Differenzen liegt darin, daß die Ausflußöffnungen von Viskosimetern dieser Konstruktion verschieden sind, und es wäre möglich, daß man bessere Erfolge erzielte bei Verwendung genauerer Instrumente, bei denen dieser Fehler vermieden wird. E. Quercigh und D. Moreschini[1]) halten das Viskosimeter von O. Scarpa zur Bestimmung der Viskosität von ätherischen Ölen für geeignet. Dies Instrument hat auch den Vorteil, daß man mit kleinen Flüssigkeitsmengen (1 bis 5 ccm) hinreichend genaue Ergebnisse erzielt.

BESTIMMUNG DES KOHLENWASSERSTOFFGEHALTS KONZENTRIERTER CITRONENÖLE NACH E. BÖCKER[2]). Das Verfahren be-

---

[1]) Rendiconti della Società chimica ital. fasc. XIII. (1913); Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 122.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **89** (1914), 199.

steht darin, daß man dem Öl zunächst mittels Natriumsulfits das Citral entzieht und dann die übrigen Aromastoffe durch Auswaschen mit Alkohol herausnimmt, dessen Stärke so gewählt ist, daß die Kohlenwasserstoffe bei Einhaltung gewisser Kautelen fast gänzlich ungelöst bleiben. Böcker verfährt folgendermaßen:

Nach der Sulfitmethode (s. Bd. I, S. 741) wird zunächst unter Anwendung von 10 ccm Öl der Citralgehalt ermittelt. Beträgt die Menge des nicht in Reaktion getretenen Öls weniger als 6 ccm, so wird die Bestimmung mit 5 oder auch 10 ccm Öl wiederholt. Das unangegriffene Öl beider Bestimmungen wird vereinigt und 5 ccm dieses citralfreien Öls in einen 600 bis 700 ccm fassenden Scheidetrichter gebracht, in den man unmittelbar vorher 500 ccm auf 0 bis -2° abgekühlten Spiritus von genau 51 Volumprozenten eingefüllt hat. Der Scheidetrichter wird mit einem Korkstopfen verschlossen und der Inhalt mehrmals durchgeschüttelt, wobei die Aromastoffe des Öls von dem Alkohol aufgenommen werden, während die Kohlenwasserstoffe beinahe quantitativ zurückbleiben. Hierauf bringt man den Scheidetrichter mit dem Stopfen nach unten in ein Kältebad von 0° und läßt ihn darin etwa 8 bis 10 Stunden. Nach dieser Zeit wird er wieder aus dem Kältegemisch herausgenommen, vorsichtig in die richtige Lage gebracht und in ein Stativ gehängt. Wenn sich die alkoholische Lösung soweit geklärt hat, daß nur noch ein leichter Schleier bemerkbar ist, was unter Umständen bis zu 2 Tagen dauern kann, so läßt man sie bis auf 10 ccm ab und spült dann die an der Trichterwand etwa noch haftenden Öltröpfchen mit eiskaltem 50 %igem (soll wohl heißen 51 %igem?) Alkohol herunter, um auf diese Weise alles ungelöst gebliebene Öl beisammen zu haben. Man wartet wieder völlige Klärung ab, bringt dann das von den letzten Anteilen der alkoholischen Lösung nach Möglichkeit befreite Öl in einen mit Zehntelkubikzentimeter-Einteilung versehenen Meßzylinder und spült mit etwas eiskaltem 51 %igem Alkohol nach. Zweckmäßig ist es, für die Bestimmung einen Scheidetrichter zu benutzen, dessen unterer Teil in ein enges graduiertes Rohr übergeht. Sobald sich das Öl vollkommen geklärt hat (bei hartnäckigem Schaum werden einige Tropfen verdünnte Essigsäure zugesetzt), wird das Volumen abgelesen, das man dann auf das ursprüngliche Öl umrechnet und in Prozenten zum Ausdruck bringt.

Stehen größere Materialmengen zur Verfügung, so kann man das Verfahren dadurch vervollständigen, daß man außer der Menge auch Art und Eigenschaften der abgesonderten Kohlenwasserstoffe bestimmt. Böcker gibt hierfür folgende Vorschrift: 100 bis 200 ccm Öl werden im Vakuum fraktioniert. Man destilliert nur so lange, als die einzelnen, etwa je 10 ccm betragenden Fraktionen noch Rechtsdrehung aufweisen, und vereinigt sie als „terpenhaltigen Anteil" des Öls, während der Rest den „sesquiterpenhaltigen Anteil" bildet. Jeder dieser Anteile wird nun mit Natriumsulfit von Citral befreit und in beiden Fällen das Zurückbleibende mit der 100fachen Menge eiskalten 51 %igen Alkohols in der oben beschriebenen Weise behandelt, wobei an die Stelle

des Scheidetrichters eine größere Glasflasche treten kann. Die Trennung der alkoholischen Lösung von dem ungelöst Gebliebenen geschieht dann mittels Hebers. Die abgeschiedenen Öle werden der Menge nach bestimmt und daraus einerseits der Gehalt des ursprünglichen Öls an Terpenen, anderseits der an Sesquiterpenen berechnet. Zur weiteren Identifizierung bestimmt man die Drehung und stellt die charakteristischen Derivate dar. Die Terpene, deren Hauptbestandteil d-Limonen ist, sind durch starke Rechtsdrehung ausgezeichnet und liefern in guter Ausbeute Limonentetrabromid, während die im wesentlichen aus Bisabolen bestehenden Sesquiterpene links drehen und durch das Bisabolentrichlorhydrat näher charakterisiert werden können.

Böcker hat das Verfahren an einer ganzen Reihe von Versuchsmischungen mit gutem Erfolg erprobt. Bei einem terpenfreien Citronenöl eigner Fabrikation ermittelte er 51,5 % Citral und 21 % Kohlenwasserstoffe, bei einem ebensolchen terpen- und sesquiterpenfreien Präparat 62 % Citral und nicht meßbare Spuren von Kohlenwasserstoffen. Beim terpenfreien Citronenöl hält er einen Kohlenwasserstoffgehalt von 25 bis 30 % für normal.

Durch Gegenüberstellung des Citral- und des Kohlenwasserstoffgehalts soll man Aufschluß darüber bekommen, ob ein konzentriertes Citronenöl rein oder mit Lemongrasölcitral verfälscht ist. Versuche an zwei mit je 20 % Citral versetzten Ölen zeigten zwar, daß man auf diese Weise die Verfälschung nicht in ihrem tatsächlichen Umfang, sondern nur etwa zur Hälfte erkennt, jedenfalls aber findet man so das Mindestmaß der Verfälschung.

Für die Beurteilung geht Böcker[1]) von der Beobachtung aus, daß ein völlig von Kohlenwasserstoffen befreites Citronenöl allerhöchstens 66 % Citral enthält. Dadurch kommt er zur Aufstellung folgender Tabelle:

Kohlenwasserstoffgehalt.	Zulässiger Citralhöchstgehalt.	Kohlenwasserstoffgehalt.	Zulässiger Citralhöchstgehalt.
0 %	66 %	30 %	46,2 %
5 „	62,7 „	35 „	42,9 „
10 „	59,4 „	40 „	39,6 „
15 „	56,1 „	45 „	36,3 „
20 „	52,8 „	50 „	33 „
25 „	49,5 „		

Diese Tabelle läßt sich noch beliebig vervollständigen, es kommt auf je 1 % Kohlenwasserstoffmehrgehalt 0,66 % Citral-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **90** (1914), 393.

mindergehalt. Handelt es sich nun um die Begutachtung eines konzentrierten Citronenöls, so sieht man in der obigen Tabelle nach, ob der ermittelte Kohlenwasserstoffgehalt mit dem Citralgehalt im Einklang steht. Enthält das Öl mehr Citral, als nach der Tabelle zulässig ist, so soll das ein Beweis sein für eine Verfälschung mit Fremdcitral. Die von letzterem mindestens zugesetzte Menge erfährt man dadurch, daß man unter Zugrundelegung des der gefundenen Kohlenwasserstoffmenge entsprechenden Höchstcitralgehalts (Tabelle) berechnet, wieviel Citronenölcitral in dem betreffenden Öl höchstenfalls vorhanden sein kann, welche Zahl dann von dem nach der Sulfitmethode ermittelten Citralgehalt abgezogen wird. Die Differenz gibt das Mindestmaß der Fälschung an.

An Hand eines der von Böcker angeführten Beispiele läßt sich die Art der Berechnung etwas besser erklären. Hat man bei einem Öl 15 % Kohlenwasserstoffe und 61 % Citral festgestellt, so ergibt sich aus der Tabelle, daß diese Werte nicht miteinander korrespondieren, denn bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von 15 % darf die Citralmenge nach Böcker 56 % nicht übersteigen. Das Öl muß demnach einen Zusatz von Fremdcitral erfahren haben. Da das Normalöl mit 56 % Citral 100 — 56 = 44 % Nichtcitral enthalten würde, das untersuchte Öl aber nur 100 — 61 = 39 % Nichtcitral enthält, so ergibt sich die letzterem normalerweise entsprechende Citralmenge aus folgender Gleichung: $44 : 56 = 39 : x$; $x = 49{,}63$. Diese Zahl gibt den bei einer Nichtcitralmenge von 39 % allerhöchstens möglichen Prozentgehalt an wirklichem Citronenölcitral an. Da 61 % gefunden worden sind, so liegt eine Verfälschung mit wenigstens 61 — 49,63 = 11,37 % Fremdcitral vor.

Ob dieser Art der Bewertung eine allgemeine Gültigkeit für die nach den verschiedenen Fabrikationsmethoden hergestellten konzentrierten Öle zukommt, das müßte wohl erst durch besondere Versuche festgestellt werden. Es ist zu berücksichtigen, daß dem Ausgangsöl je nach dem Verfahren auch andere Bestandteile als nur die Kohlenwasserstoffe entzogen sein können, und daß hierdurch das Citral angereichert wird. Ein hoher Citralgehalt braucht daher nicht unbedingt die Folge einer Verfälschung zu sein.

BESTIMMUNG DER ÖLMENGE IN CITRONENEXTRAKTEN. Um den Ölgehalt von Citronenextrakt[1]) zu bestimmen, bedient man sich

[1]) Das U. S. Department of Agriculture versteht unter Citronenextrakt (Lemon Extract) das mit Hilfe von Citronenöl oder Citronenschalen oder

in den Vereinigten Staaten entweder der Fällungsmethode oder eines polarimetrischen Verfahrens. Die Fällungsmethode beruht darauf, daß man 20 ccm des Extraktes mit Wasser verdünnt, die Mischung zentrifugiert und das Volumen des abgeschiedenen Öls mißt. C. V. Netz[1]) prüfte die beiden Verfahren nach und kam zu dem Ergebnis, daß die Fällungsmethode unter bestimmten Bedingungen genaue Resultate ergibt, während das polarimetrische Verfahren unzuverlässig ist. Der Verfasser gibt für die Fällungsmethode eine von ihm ausgearbeitete Arbeitsweise an. Das erhaltene Resultat ist wegen der Löslichkeit des Öls in Wasser durch Addition eines bestimmten Faktors zu korrigieren.

VERFÄLSCHUNGSMITTEL. Als man vor 40 Jahren die Konstanten des reinen Citronenöls noch nicht kannte und der Polarisationsapparat bei dessen Beurteilung noch keine Rolle spielte, war, wie aus den Laboratoriumsbüchern von Schimmel & Co. hervorgeht, französisches oder amerikanisches Terpentinöl[2]) das allgemein übliche Verfälschungsmittel. Als dann durch das Vorgehen derselben Firma der Terpentinölzusatz durch das Polarimeter leicht zu erkennen war, nahmen die Fälscher ihre Zuflucht zu richtig drehenden Gemischen von Terpentinöl mit Carven, Pomeranzenölterpenen oder destilliertem Citronenöl. Als später die Fabrikation des terpenfreien Citronenöls allgemein aufkam, bildete das dabei abfallende Citren[3]) das beliebteste und gefährlichste Zusatzmittel, dessen Nachweis, ebenso wie der des Citrals aus Lemongrasöl, die allergrößten Schwierigkeiten bereitet. Von anderen Verfälschungen sind beobachtet worden: Cedernholzöl, Stearin[4]),

---

Citronenöl + Citronenschalen gewonnene aromatische Präparat, das nicht weniger als 5 Vol. % Citronenöl enthalten soll. Gegenwärtig werden nach Netz die Citronenextrakte in den Vereinigten Staaten ausschließlich in der Weise hergestellt, daß man Citronenöl in genügend starkem Alkohol löst und die Lösung mit kleinen Mengen Citronenschalen-Farbstoff versetzt oder auch auf andere Art entsprechend färbt.

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **17** (1928), 663.

[2]) Manchmal wird das stark rechtsdrehende griechische Öl für diesen Zweck bevorzugt. E. J. Parry, Perfum. Record **2** (1911), 209.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 32; **1928**, 41; **1929**, 39.

[4]) G. Boswigi, Chemist and Druggist **55** (1899), 710.

Mineralöl[1]), Paraffin[2]), Terpentinöl[3]), Spiritus[1])[4]), Ricinusöl[5]), Glycerinacetat[6]), Phthalsäureester[7]), Benzylbenzoat[8]), Terpineol[9]) und Lemongrasöl[10]).

586. Citronen-Petitgrainöl.

Herkunft und Eigenschaften. Unter der Bezeichnung „Petitgrain citronnier" wird ein Öl verstanden, das hin und wieder aus den Zweigen, Blättern und unreifen Früchten des Citronenbaumes gewonnen wird[11]). Sein Geruch ist dem des Petitgrainöls ähnlich, doch läßt der citronenartige Nebengeruch den Ursprung des Öls erraten. $d_{15°}$ 0,867 bis 0,894; $\alpha_D + 14$ bis $+ 35°$; $n_{D20°}$ 1,47270 (1 Bestimmung); V. Z. 14 bis 46; Aldehydgehalt 13 bis 30 %. Löslich manchmal in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, zuweilen aber erst in 19 Vol.[12]).

Ein von P. Liotta[12]) durch Wasserdampfdestillation der Zweige und Blätter, mit einer Ausbeute von 0,09 bis 0,11 % gewonnenes Citronen-Petitgrainöl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8668, $\alpha_{D20°}$ 24° 15′[13]), löslich in 19 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 0,97, E. Z. 51,7, Ester als Linalylacetat berechnet 18,1 %, Citralgehalt 13,27 % (nach Romeo mit neutralem und saurem Natriumsulfit bestimmt). Das Öl zeichnete sich durch den niedrigeren Citral- und den höheren Estergehalt von den früher untersuchten Ölen aus.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 41; **1927**, 44.
[2]) Ebenda **1916**, 27.
[3]) Ebenda **1926**, 47; **1928**, 41; **1929**, 39.
[4]) Ebenda **1927**, 43; **1928**, 41.
[5]) Parry, Chemist and Druggist **74** (1909), 121.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 54.
[7]) Ebenda **1920**, 30.
[8]) Ebenda **1924**, 42.
[9]) Ebenda **1926**, 48.
[10]) Ebenda **1929**, 39.
[11]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 59; April **1902**, 81. — A. Hesse, Chem. Zeitschr. **2** (1903), 465. — J. C. Umney u. C. T. Bennett, Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 861. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1904**, 39. — E. J. Parry, Perfum. Record **4** (1913), 280. — Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 57.
[12]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **7** (1925), 107.
[13]) Die Richtung des Winkels ist nicht angegeben.

Zwei weitere Citronen-Petitgrainöle, die Liotta[1]) untersuchte, hatten die Konstanten: d_{15° 0,8890 und 0,8892, α_{D20° + 21° und —22° 30′ (?), Citralgehalt 18% und 21% (nach Romeo bestimmt).

Bei einem in Kalabrien hergestellten Citronen-Petitgrainöl wurde nach M. A. Albricci[2]) festgestellt: d_{15° 0,8749, α_D + 23,31°, V. Z. 28,87; E. Z. nach Actlg. 130,10, Citralgehalt 26,9%.

Italienische Citronen-Petitgrainöle hatten nach L. S. Glichitch und R. Naves[3]) folgende Konstanten: d_{15° 0,865 bis 0,888, α_D + 18° 16′ bis + 30° 52′, n_{D20° 1,4719 bis 1,4754, S. Z. bis 1,5, E. Z. 30,52, löslich in 4 bis 6 Vol. 85%igen Alkohols mit leichter Trübung und in 0,5 Vol. 90%igen Alkohols ohne Trübung beim Verdünnen, Citralgehalt (Bisulfitmethode 9 bis 18%).

Zusammensetzung. Von Terpenen sind in dem Öl festgestellt: d-α-Pinen (Pinonsäure, Smp. 202°)[3]), Camphen[4]) (Isoborneol, Smp. 210°)[3]), Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°)[4]) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123°). Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurde als wichtigster Bestandteil zuerst von Schimmel & Co.[5]) Citral (Citryl-β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 197°) nachgewiesen. Ferner sind gefunden worden: Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112 bis 114°)[3]), l-Linalool (α-Naphthylurethan, Smp. 52°)[3]), Geraniol (Oxydation zu Citral[4]); Smp. des Diphenylurethans 82°[3])), Nerol (Tetrabromid, Smp. 118 bis 118,5°)[3]) ein Sesquiterpenalkohol[3]), ein guajacolartig riechendes Phenol (Phenylurethan, Smp. 133,5 bis 134°; Benzoylverbindung, Smp. 107 bis 108°)[3]). Von weniger wichtigen Bestandteilen enthielt das Öl[3]) Sesquiterpene, Pyrrol, Furfurol, Geraniumsäure (Isomerisation zu Isogeraniumsäure, Smp. 103°), Essigsäure (Silbersalz) und Spuren stickstoffhaltiger Basen. Das Öl setzt sich etwa wie folgt zusammen[3]): 55% Terpene, 4% freies Linalool, 3% freies Geraniol und Nerol (zu gleichen Teilen), 2% Linalool und Terpineol (Phenylurethan, Smp. 111 bis 112°) als Acetate, 10% Geraniol und Nerol als Geraniat und Acetat, 15% Citral, 2% Sesquiterpenverbindungen und 3% gebundene Säuren.

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 136.

[2]) Parf. moderne **10** (1926), 252; Chem. Zentralbl. **1927**, I. 655.

[3]) Glichitch u. Naves, Les Parfums de France 7 (1929), 60; Chem. Zentralbl. **1929**, I. 3045.

[4]) G. Litterer, Bull. Soc. chim. **33** (1905), 1081.

[5]) Schimmel & Co., *loc. cit.*

587. Süßes Pomeranzenschalenöl. — Süßes Orangenschalenöl. — Apfelsinenschalenöl. — Portugalöl.

Oleum Aurantii Dulcis. Essence d'Orange Portugal. — Oil of Sweet Orange.

Herkunft. Die Stammpflanze des süßen Orangen- oder Apfelsinenbaums ist *Citrus aurantium* L. (*C. vulgaris* Risso), subspec. *sinensis* (Gall.) (*C. aurantium* var. *dulce* L. zum Teil *C. aurantium* Risso).

Gewinnung[1]. Während noch vor 20 Jahren das süße Pomeranzenschalenöl fast ausschließlich in Sizilien und Kalabrien[2], und zwar durch Handpressung (s. bei Citronenöl S. 15) hergestellt wurde, sind den Italienern inzwischen beachtungswerte Konkurrenten, besonders in Nordamerika und Westindien, und in geringerem Maße auch in Spanien entstanden.

In Kalifornien und Florida bedient man sich zur Ölgewinnung der von S. C. Hood[3] beschriebenen und abgebildeten Maschine (s. bei Citronenöl, S. 20), oder man wendet auch die Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (s. bei Citronenöl, S. 29) an.

Auf Jamaica wird das Öl in der Hauptsache nach dem Ecuelle-Verfahren von Frauen und Kindern gewonnen[4]. Der hierfür erforderliche Apparat besteht im wesentlichen aus einer kupfernen, mit kleinen Löchern und Erhebungen versehenen Scheibe, auf der man die noch nicht ganz reifen Pomeranzen mit der Handfläche leicht hin und her rollt. Dabei werden die Ölzellen zerrissen, und das austretende Öl fließt durch die Löcher in ein unter der Scheibe angebrachtes trichterförmiges Gefäß. Ist dieses voll, dann gießt man das Öl durch ein Tuch in Flaschen und läßt Saft und Schleimstoffe absitzen. Das Öl wird hierauf sorgfältig abgezogen und, wenn nötig, filtriert. Man gewinnt es in den frühen Morgenstunden auf den Wiesen und Abhängen,

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Die beachtenswerten Ausführungen von E. S. Günther im Americ. Perfumer 24 (1929) 589: „Italian and Spanish Sweet Orange oil" konnten leider hier nicht mehr berücksichtigt werden.

[2]) Nach der offiziellen Statistik entfallen von der gesamten Pomeranzenernte Italiens auf Sizilien 57 %, auf Kalabrien 20 %, auf Kampanien 16 %, auf Apulien 3 %, auf Ligurien 0,7 % und auf andere Gegenden 3,3 %. H. C. Holtz, Chem. Weekblad 18 (1921), 108.

[3]) U. S. Dept. of Agriculture, Bull. 399, v. 16. Dezember 1916.

[4]) J. B. Mc Nair, Citrus Products, Chicago 1927, II. S. 252.

wo die Orangenbäume vereinzelt stehen. Etwa 500 Orangen geben 1 lb. 2 oz. Rohöl oder 1 lb. filtriertes Öl, und zwar dauert die Gewinnung dieser Menge mit einem Apparat etwa 8 Stunden. Die weitaus größte Menge des von dort ausgeführten Pomeranzenöls ist süßes; in geringen Mengen wird auch bitteres verschifft.

In Spanien[1]) wird die reife Frucht zur Ölgewinnung so lange an einem rotierenden Stahlkonus, der kleine Vorsprünge hat, drehend hin und her bewegt, bis die äußere Fruchtschale völlig abgerieben ist. Während dieser Operation (siehe die Abbildung auf S. 81) fällt die ölhaltige Schicht als Mehl in hölzerne Kästen. Dann wird es in Beuteln aus Kamelhaar zwischen Stahlplatten in einer hydraulischen Presse ausgepreßt.

Verarbeitet werden zunächst Fallfrüchte, die meist nach großen Stürmen reichlich vorhanden sind, wenn sie nicht rasch genug dem Fruchtexport zugeführt werden können. Geht das Fruchtausfuhrgeschäft gut, so kommt nur wenig zur Verarbeitung auf Öl, ebenso wenn die Früchte besonders schön und groß ausfallen, weil sie dann im Fruchthandel bessere Preise bringen.

Was die Ölausbeute anbetrifft, so geben in Italien 70000 Pomeranzen 100 sizilianische Pfund gleich 32 kg Öl[2]).

Nach den Untersuchungen von S. C. Hood[3]) erhält man in Florida von 100 lbs. Abfall-Orangen („Cull fruits") im Durchschnitt 4 bis 5 Unzen Öl.

Eigenschaften. Pomeranzenschalenöl ist eine gelbe bis gelbbraune Flüssigkeit von charakteristischem Apfelsinengeruch und mildem, aromatischem, nicht bitterem Geschmack. Die Farbe der spanischen Öle ist infolge der Gewinnung mit Hilfe von hydraulischen Pressen viel dunkler als die der italienischen Öle, wie denn überhaupt wegen der verschiedenen Darstellungsarten die Eigenschaften zum Teil von einander abweichen.

Italienische Öle: d_{15° 0,848 bis 0,853; α_{D20°[4]) $+95^\circ 30'$ bis $+99^\circ$; α_{D20° der ersten 10% des beim Fraktionieren erhaltenen

[1]) Nach einer Beschreibung des Herrn Felix Gutkind in Malaga.

[2]) H. C. Holtz, Chem. Weekblad 18 (1921), 108.

[3]) U. S. Dept. Agriculture, Bull. 399 v. Dezember 1916.

[4]) Da sich der Drehungswinkel des Pomeranzenschalenöls, ebenso wie der des Citronenöls, bei Temperaturschwankungen sehr stark ändert und mit steigender Wärme abnimmt, so ist es, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, notwendig, bei der Bestimmung genau den Temperaturgrad festzustellen und

Destillats (vgl. unter Citronenöl, S. 64) nicht oder nur wenig niedriger als α_D des ursprünglichen Öls; n_{D20° 1,473 bis 1,475. Decylaldehydgehalt[1]) 1 bis 2,7 %. Wegen seines Gehalts an wachsartigen, nicht flüchtigen Substanzen unbekannter Zusammensetzung, die sich bei längerem Stehen teilweise ausscheiden, ist das Öl in 90 %igem Alkohol meist nicht klar (in 7 bis 8 Vol.) löslich; hierzu sind etwa 1,5 Vol. 95 %igen Alkohols nötig. Es beginnt bei 175° zu sieden; bis 180° destillieren 9/10 über.

Der Abdampfrückstand (siehe unter Bergamottöl, S. 101) beträgt 1,5 bis 4,2 %. S. Z. dieses Rückstandes 11 bis 28, E. Z. 118 bis 157.

Rektifiziertes Öl ist farblos; sein spezifisches Gewicht ist etwas niedriger, die Drehung um ein Geringes höher als bei dem ursprünglichen Öl. Das rektifizierte Pomeranzenöl ist sehr wenig haltbar, es verdirbt schnell und nimmt dabei einen faden und kratzigen Geruch an.

Eigenschaften von Pomeranzenölterpenen. d_{15° 0,847 bis 0,854; α_D + 95° 50′ bis + 100° 18′; n_{D20° um 1,473; löslich in 8 bis 9,5 Vol. 90 %igen Alkohols, zum Teil mit Trübung.

Spanische Öle[2]). d_{15° 0,8490 bis 0,8592; α_{D20° + 90° bis + 98° 4′; α_D der ersten 10 % des Destillats fast ausnahmslos höher (bis um 9°) als die ursprüngliche Drehung; n_{D20° 1,47240 bis 1,47495; Abdampfrückstand 2 bis 11 %; Decylaldehyd 1,1 bis 2,7 % (Phenylhydrazin- bzw. verbesserte Hydroxylaminmethode).

Kalifornische Öle. Zwei ausdrücklich als „gepreßt" bezeichnete Öle verhielten sich folgendermaßen: d_{15° 0,8494 und 0,8505; α_{D20° + 98° 47′ und + 96° 50′; α_D der ersten 10 % des Destillats + 99° 6′ und + 99° 22′; Abdampfrückstand 2,2 und 3,8 %.

---

das Resultat auf 20° umzurechnen. Da die Differenz im Drehungswinkel für einen Grad Temperaturunterschied zwischen + 10 und + 20° 14,5 Minuten, zwischen + 20 und + 30° 13,2 Minuten beträgt, so muß man zur Umrechnung auf 20°, wenn bei einer unter 20° liegenden Temperatur polarisiert wurde, für jeden Temperaturgrad 14,5 Minuten von dem gefundenen Werte abziehen. Wurde die Bestimmung bei einer über 20° liegenden Temperatur ausgeführt, so sind der gefundenen Zahl 13,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

[1]) Ermittelt nach der Phenylhydrazin- (s. Bd. I, S. 745) oder nach der verbesserten Hydroxylamin-Methode (s. unter Citronenöl, S. 52).

[2]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 22; **1927**, 44; **1929**, 40.

Die folgenden Öle waren vermutlich größtenteils durch Destillation gewonnen oder bestenfalls Gemische von destilliertem und gepreßtem Öl. d_{15° 0,8467 bis 0,8506; α_{D20° + 95° 40′ bis + 100° 13′; α_D der ersten 10 % des Destillats teils etwas niedriger, teils höher als die ursprüngliche Drehung; n_{D20° 1,47279 bis 1,47289; Abdampfrückstand 0,8 bis 3,8 %; Decylaldehyd 0,8 bis 3,2 %.

Ein kalifornisches Pomeranzenöl[1]) verhielt sich wie folgt: d_{15° 0,8581, α_{15° + 98,5°, n_{D20° 1,4693, löslich in 8 Vol. 90 %igen Alkohols mit Trübung, Aldehydgehalt (als Citral berechnet) 2,62 %, V. Z. 4,58, Abdampfrückstand 3,46 %.

Mehrere Öle von Jamaica zeigten folgende Konstanten: d_{15° 0,8481 bis 0,8498, α_{D20° + 97° bis + 98°, α_D der ersten 10 % + 96° 32′ bis + 98° 10′, n_{D20° 1,46984 bis 1,47299; Decylaldehyd 2,3 bis 3,8 %, Abdampfrückstand 1,4 bis 3,1 %; S. Z. 28,0; E. Z. 128,6 (eine Bestimmung).

Ein von Dominica stammendes Öl hatte: d_{15° 0,8486, α_{D20° + 98° 21′, α_D der ersten 10 % + 97° 40′, Abdampfrückstand 1,6 %, mit V. Z. 171,5.

Pomeranzenöle verschiedener Herkunft.

	Paraguay[2]) (aus Schalen von wilden Apfelsinen)	Peru	Peru	Hawaii[3])	Japan
d_{15°	0,8484	0,8494	0,8488	0,8515	0,8551 bis 0,8572
α_{D20°	+ 97° 51′	+ 97° 34′	98° 13′	+ 96° 55′	+ 88° 12′ bis + 91°
α_{D20° d. erst. 10 % d. Dest.	+ 98° 16′	+ 98° 11′	+ 98° 16′	+ 98° 28′	+ 92° 58′ bis + 93° 23′
n_{D20°	—	1,47319	1,47289	1,47309	1,47573 bis 1,47583
Abdampfrückstand	0,5 %	2,3 %	1,8 %	2,6 %	4,9 % bis 6,2 %
	Blaßgelb, offenbar durch Destillation gewonnen	etwas harzig. Vermutlich zum Teil destilliertes Öl	Gehalt an Decylaldehyd 1,3 % (Hydroxylaminmethode)	Blaßgelb, im Geruch dem ital. Öl weit nachstehend	

Bei drei Mustern von Oleoresin Orange wurde gefunden: d_{15° 0,8535 bis 0,8723, α_{D20° etwa + 75 bis + 89° (wegen der dunkelbraunen Farbe des Präparats nur ungefähr bestimmbar), α_D der ersten 10 % + 90° 54′ bis + 96° 26′, Abdampfrückstand 11 bis 14,7 %, S. Z. des Rückstandes 13,5, E. Z. 107,0 bis 112,0.

[1]) L. Bonaccorsi, Bull. uff. R. Staz. sperim. ind. Essenze 2 (1927), 1. Nach British chem. Abstracts B. 1928, 210.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1923, 38.

[3]) Ebenda 1929, 41.

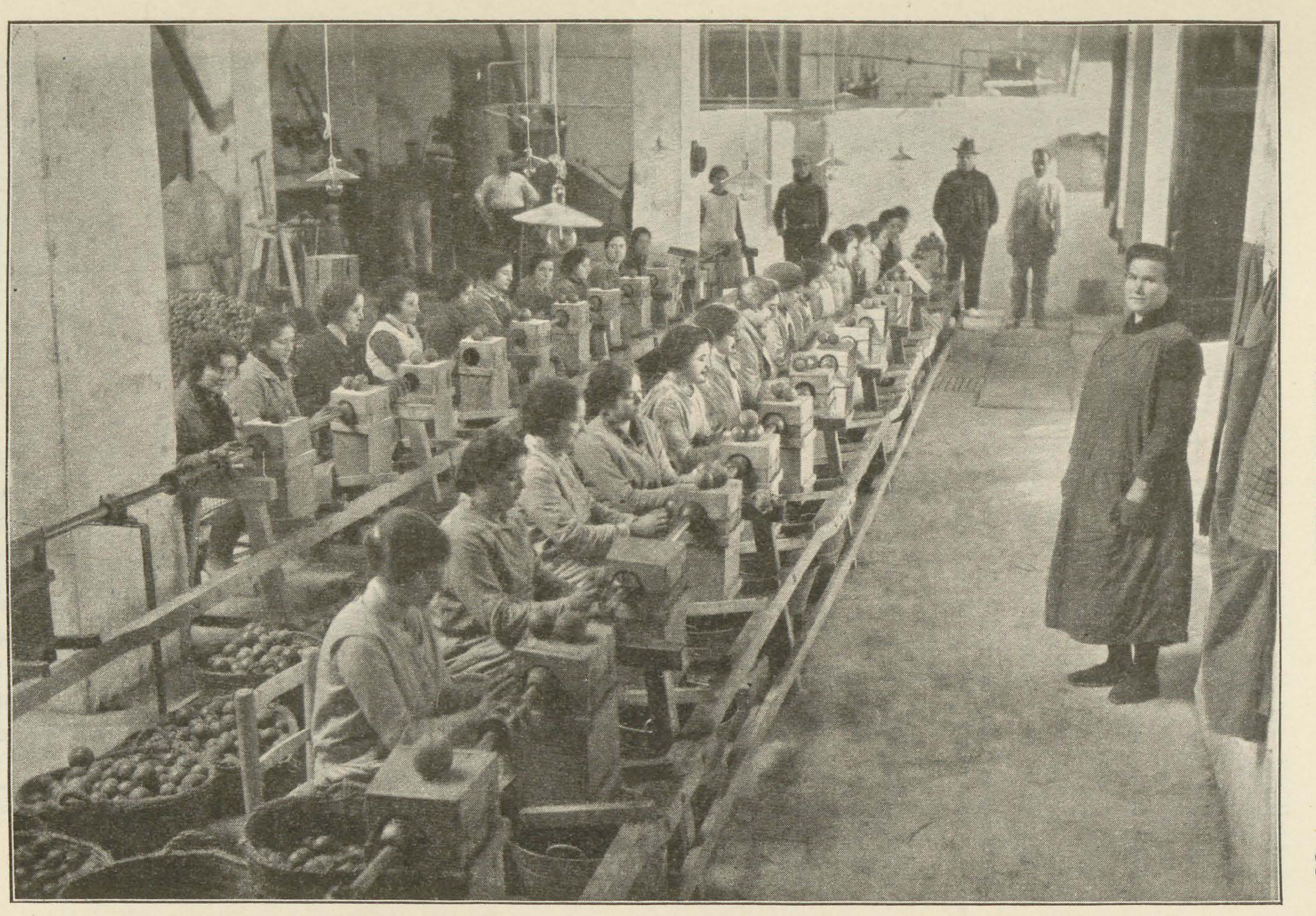


Fig. 10.
Gewinnung von Pomeranzenöl in Spanien: Abraspeln der äußeren, ölhaltigen Fruchtschale.

Eine Anzahl terpenfreier süßer Pomeranzenöle, die E. Bertè[1]) untersuchte, hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8831 bis 0,9000, $\alpha_{D15°}$ + 31° 0′ bis + 42° 20′, löslich in 75 und 80 %igem Alkohol, Aldehydgehalt (wie Citral bestimmt, die Methode wird nicht angegeben) 25,34 bis 43,35 %, Estergehalt (als Linalylacetat bestimmt) 14,80 %.

Zwei andere süße terpenfreie Pomeranzenschalenöle mit den Konstanten d 0,8988 und 0,8956, α + 22° 35′ und + 18° 15′, Citralgehalt 37,90 % und 38,25 %, waren nach Ansicht des Autors vermutlich mit terpenfreiem Citronenöl verfälscht.

Nach G. Romeo[2]) haben konzentrierte Pomeranzenöle folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,886 bis 0,900, $\alpha_{D15°}$ + 20 bis + 35°, löslich in 2 bis 4 Vol. 70 bis 75 %igen oder 80 %igen Alkohols. Aldehydgehalt 30 bis 40 % (als Citral nach der Sulfitmethode von Romeo bestimmt).

Zusammensetzung. Pomeranzenöl besteht, wie Wallach[3]) nachgewiesen hat, zu mindestens 90 % aus d-Limonen (Dichlorhydrat, Smp. 50°[4]); Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°[3])). Die Abwesenheit von Pinen ist für den Nachweis von Verfälschungen mit Terpentinöl von Wichtigkeit.

Auf Grund seiner Reduktionsversuche schließt R. Escourrou[5]), daß das Rohlimonen aus Pomeranzenöl zu annähernd 80 % aus Limonen, 12 % Terpinolen und zu 8 % wahrscheinlich aus α-Terpinen besteht.

Er suchte Limonen ($[\alpha]_{D14°}$ + 116,1°) aus süßem Pomeranzenöl bei 20 mm Druck (Temperatur wird nicht angegeben) mit Wasserstoff und Nickel als Katalysator zu reduzieren. Mit Hilfe der Bromzahl und durch Beobachtung der Drehung wurde festgestellt, daß die Wasserstoffanlagerung zunächst an der doppelten Bindung der Seitenkette (also der Regel entsprechend) erfolgte. Nachdem etwa 10 % des Limonens reduziert waren, hörte die Reaktion auf und konnte erst bei einer Erhöhung des Druckes auf 150 bis 200 mm fortgeführt werden. Dieses Verhalten wies auf die Gegen-

---

[1]) Riv. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 112.

[2]) Estratto dagli Atti dei I. Congresso nazionale di Chimica pura ed applicata (Roma 1923), S. 326.

[3]) Liebigs Annalen 227 (1884), 289. Vgl. auch Völckel, ebenda 39 (1841), 120 und C. R. A. Wright u. H. Piesse, Chem. News 24 (1871), 147; Chem. Zentralbl. 1871, 740.

[4]) E. Soubeiran u. H. Capitaine, Liebigs Annalen 34 (1840), 319.

[5]) Les Parfums de France 1925, 94. — Chimie et Industrie 14 (1925), 519.

wart einer isomeren Verbindung oder einer Verunreinigung hin. Die Behandlung des (nicht reduzierten) Limonens mit Ozon führte zu Zersetzungsprodukten (Ameisensäure und Aceton), durch deren Bestimmung annähernd die Zusammensetzung des Limonens aus süßem Pomeranzenöl (80 % Limonen, 12 % Terpinolen und 8 % wahrscheinlich α-Terpinen) ermittelt werden konnte. Aus der Untersuchung des zu 10 % reduzierten Limonens folgte, daß nicht, wie man hätte vermuten können, Terpinolen, sondern das reine Limonen reduziert worden war. Auf Grund dieser Ergebnisse folgerte Escourrou, daß die Drehung eines völlig reinen Limonens, dessen Darstellung aber bisher noch nicht gelang, mehr als 130° betragen müsse.

Unsre Kenntnis der sauerstoffhaltigen Bestandteile verdanken wir hauptsächlich einer Untersuchung von K. Stephan[1]), dem hierzu 42 kg Öl zur Verfügung standen, woraus er durch Fraktionieren 530 g terpenfreie Anteile gewann. Mit Hilfe von Bisulfit isolierte er aus diesen ein Öl, das bei 93 bis 94° (12 mm) vollkommen einheitlich siedete, und das durch Elementaranalyse, Oxydation zu n-Caprinsäure sowie die bei 237° schmelzende Naphthocinchoninsäure als n-Decylaldehyd erkannt wurde. Andre Aldehyde waren nicht zugegen. Zwar hat F. W. Semmler[2]) i. J. 1891 Citral im Pomeranzenöl nachgewiesen; das von ihm untersuchte Öl ist aber sicher mit Citronenöl verfälscht gewesen, eine Annahme, die wohl berechtigt ist, da die Untersuchung aus einer Zeit stammt, in der man noch nicht imstande war, Pomeranzenöl auf seine Reinheit zu prüfen. Ebensowenig dürfte Citronellal ein Bestandteil des unverfälschten Öls sein, das H. Flatau und J. Labbé[3]) in dem Öl gefunden haben wollen, aber ohne analytische Belege für ihre Ansicht beizubringen.

Von Alkoholen fand Stephan in dem vom Aldehyd befreiten Öl: d-Linalool (Oxydation zu Citral, Umlagerung durch Ameisensäure zu l-Terpineol vom Smp. 35 bis 36°), n-Nonylalkohol (Nonylaldehyd; Nonylsäure, Smp. 15°) und d-Terpineol (Smp. 38 bis 40°; Terpineolnitrolpiperidin, Smp. 154 bis 155°; Terpinylphenylurethan, Smp. 111 bis 112°).

Das Vorkommen von Linalool (Sdp. 199 bis 200°; Oxydation zu Citral) war schon vorher von E. J. Parry[4]) bewiesen worden. Das

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **62** (1900), 523. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 26.

[2]) Berl. Berichte **24** (1891), 202.

[3]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 361.

[4]) Chemist and Druggist **56** (1900), 462 u. 722.

früher von Wright[1]) gefundene, von 212 bis 218° siedende Myristicol ($C_{10}H_{16}O$) dürfte in der Hauptsache aus Terpineol bestanden haben.

Ein Teil der Alkohole ist im Öl verestert enthalten, und zwar als Ester der n-Caprylsäure (Smp. + 15°; Sdp. 236 bis 237°; Analyse des Silbersalzes[2])).

Die deutliche Fluorescenz, die besonders das von den Terpenen befreite Öl zeigt, ist von Parry[3]) auf Anthranilsäuremethylester zurückgeführt worden. Schimmel & Co.[4]) ist es geglückt, die Gegenwart dieses Esters nachzuweisen.

Die Natur des nicht flüchtigen Rückstands des Pomeranzenöls ist noch nicht genügend aufgeklärt. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol. Kocht man ihn nach Stephan mit Alkohol aus, um ihn von fremden Bestandteilen zu befreien, so schmilzt er bei 67 bis 68° und zeigt eine V. Z. von 65. Aus der Verseifungslauge konnte eine feste, gesättigte Säure vom Smp. 77 bis 78° erhalten werden, deren Bariumsalz bei der Analyse Werte gab, die annähernd auf Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, stimmten. Ein aus der Verseifungslauge mit Äther ausgezogenes Öl wurde fest und zeigte nach dem Umkristallisieren den Smp. 138°. Die Elementaranalyse dieses Körpers stimmte leidlich auf $C_{28}H_{48}O_2$; er zeigte, in Chloroform gelöst, die Liebermannsche Cholesterinreaktion[5]).

St. G. Willimott und F. Wokes[6]) untersuchten Pomeranzen- und Citronenöle, die in Kalifornien durch Pressen der Schalen frischer, reifer Früchte gewonnen worden waren, und Pompelmusöl, aus der getrockneten Schale durch Extraktion mit Aceton und Äther erhalten, auf ihren Gehalt an Vitamin A. Während Pomeranzenöl einen sehr hohen Vitamin-A-Gehalt hatte, enthielt das Pompelmusöl davon sehr wenig. Beim Citronenöl gelangte man noch nicht zu sicheren Ergebnissen.

J. A. Hall und C. P. Wilson[7]) suchten die Natur der Bestandteile zu ermitteln, die dem frischen Pomeranzensaft das charakteristische Aroma verleihen. Sie gewannen nach einem in ihrer Abhandlung genau beschriebenen Verfahren aus 39 085 l Saft 182 g Öl = 0,00044 % von den Konstanten:

---

[1]) Chem. News 27 (1873), 82; Chem. Zentralbl. 1873, 260. — Berl. Berichte 6 (1873), 148.

[2]) Stephan, *loc. cit.*

[3]) Chemist and Druggist 56 (1900), 462 u. 722.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 18.

[5]) Berl. Berichte 18 (1885), 1804.

[6]) Pharmaceutical Journ. 118 (1927), 770.

[7]) Journ. Americ. chem. Soc. 47 (1925), 2575.

d_{20° 0,8866, α_{D20° +25,76°, n_{D20° 1,4691, E. Z. 8,4, Estergehalt (als $C_{11}H_{18}O_2$) 2,71 %. Es enthielt folgende Bestandteile: Einen olefinischen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Amyl- oder Isoamylalkohol (Oxydation zu Valeriansäure), Phenyläthylalkohol (p-Nitrobenzylphenylacetat, Smp. 64 bis 65°), Ester der Ameisen- und Caprylsäure (Silbersalz), Ester der Essigsäure (p-Nitrobenzylester, Smp. 77 bis 78°). Geraniol und Terpineol waren augenscheinlich zugegen, konnten aber nicht exakt identifiziert werden.

In dem Destillationswasser, aus dem das ätherische Öl durch Ausziehen mit Äther entfernt worden war, ließ sich Aceton (Nitroprussid- und Jodoformreaktion), Acetaldehyd (Nachweis nach Power: mit Dimethylamin und Nitroprussidnatrium tiefblaue Farbe), Äthylalkohol (Sdp. 78°; Jodoformreaktion) und Ameisensäure (Reduktion von kalter Kaliumpermanganatlösung, von Merkurichlorid, Orangefarbe mit Eisenchlorid) nachweisen.

Prüfung. Die physikalischen Konstanten des Pomeranzenöls schwanken nur innerhalb sehr enger Grenzen. Durch sein niedriges spezifisches Gewicht und sein außerordentlich starkes Drehungsvermögen sind die meisten Zusätze leicht und sicher zu entdecken, da es kaum ein Fälschungsmittel gibt, durch das nicht wenigstens eine dieser beiden Eigenschaften verändert würde.

Am schwierigsten ist der Zusatz von Pomeranzenölterpenen zu erkennen, die sogar mehrfach von Messina aus als reines Pomeranzenöl ausgeführt worden sind[1]).

Zum Nachweis von Terpentinöl fraktioniert man die niedrigst siedenden Teile des Öls wiederholt unter Benutzung eines Dephlegmators; man kann dann durch den Siedepunkt, sowie durch das Drehungsvermögen das Pinen als solches kennzeichnen. Sollte ein solcher Beweis als noch nicht genügend angesehen werden, so muß das Pinen in Pinennitrosochlorid und in das charakteristische Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin übergeführt werden.

588. Bitteres Pomeranzenöl.

Oleum Aurantii Amari. — Essence d'Orange Bigarade. — Oil of Bitter Orange.

Herkunft. Das Öl der bittern Orange, *Citrus aurantium* L. subspec. *amara* L. (*C. bigaradia* Risso) spielt im Handel, im Vergleich mit dem süßen Pomeranzenschalenöl, nur eine untergeordnete Rolle. Es kommt, wie dieses, aus Sizilien und dem südlichen Kalabrien und wird auf dieselbe Weise gewonnen. Seine Jahresproduktion dort beträgt etwa 16000 bis 24000 kg. Auch auf Jamaica wird etwas bitteres Pomeranzenöl hergestellt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 32.

Eigenschaften. Das bittere Orangenschalenöl unterscheidet sich vom süßen hauptsächlich durch seinen bittern Geschmack und sein geringeres Drehungsvermögen. d_{15° 0,852 bis 0,857, gewöhnlich 0,854 bis 0,856; α_{D20° + 88 bis + 96°, meist zwischen 89 und 94°; α_D der ersten 10%, höher als α_D des ursprünglichen Öls; n_{D20° 1,473 bis 1,475. Decylaldehyd (?) etwa 1% (zweistündige Einwirkung von Phenylhydrazin). Löslich in 7 bis 8 Vol. 90%igen Alkohols mit Trübung. Der Abdampfrückstand beträgt 2,5 bis 5%; über seine S. Z. und E. Z. liegen zur Aufstellung von Grenzzahlen noch nicht genügend Beobachtungen vor, doch scheinen sie nicht von den für das süße Öl festgestellten abzuweichen.

Konstanten von Ölen besonderer Herkunft.

a) gepreßte Öle.

Herkunftsland	d_{15°	α_{D20°	α_D der ersten 10%	Abdampf-rückstand	n_{D20°
Spanien[1]	0,855	+ 95° 55′	—	—	—
Südamerika[1]	0,8542	+ 95° 56′	+ 96° 44′	4,0 %	—
Jamaica[2]	0,8517	+ 96° 20′	+ 96° 40′	2,6 %	—
„ [2]	0,8521	+ 96° 58′	+ 95° 53′	3,2 %	
„ [1]	0,8537	+ 92° 57′	+ 92° 20′	3 %	—
„ [1]	0,8527	+ 96° 2′	+ 95° 50′	3 %	—
„	0,8516	+ 95° 50′	+ 96° 40′	2,7 %	1,47407
„	0,8563	+ 92° 56′	+ 95° 50′	6,2 %	1,47534
„	0,8586	+ 93° 3′	+ 97° 57′	6,8 %	1,47642[3]

b) destillierte Öle.

Herkunftsland	d_{15°	α_{D20°	α_D der ersten 10%	Abdampf-rückstand	n_{D20°
Amani[1] [4]	0,8481	+ 97° 38′	—	—	—
Westindien[5]					
aus reifen Orangen .	0,8482	+ 91° 24′	—	—	—
„ unreifen „ .	0,8485	+ 94° 30′	—	—	—
„ „ „ .	0,8490	+ 90° 22′	—	—	—
„ ganzen „ .	0,8481	+ 97° 30′	—	—	—
„ Orangenschalen .	0,8500	+ 89° 4′	—	—	—
Seychellen[6]					
aus unreifen Früchten	0,856	+ 85° 33′	—	—	—
„ reifen „	0,862	+ 84° 32′	—		—
Mexiko[1]	0,8491	+ 95° 51′	+ 96° 40′	1,1 %	1,47200

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 51.

[3]) Der Aldehydgehalt der Jamaicaöle schwankt nach Schimmel & Co. zwischen 0,75 und 1,5 %. Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 23.

[4]) Ausbeute 1,4 % der Schalen. Vgl. Der Pflanzer 2 (1906), 176; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 41.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 59.

[6]) Ebenda Oktober **1908**, 55.

Die Grenzzahlen für konzentriertes bitteres Pomeranzenöl sind nach G. Romeo[1]): $d_{15°}$ 0,9083 und 0,8921, $\alpha_{D20°}$ + 10° 5′ und + 8° 10′; löslich in 1,2 Vol. 75%igen und in 1,5 Vol. 80%igen Alkohols, Aldehydgehalt (als Citral berechnet und nach Romeo bestimmt)[1]) 25,03% und 17,27%, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 47,46%.

Zusammensetzung. Über die Zusammensetzung des bitteren Pomeranzenöls sind Arbeiten bisher nicht veröffentlicht worden. Bei der großen Ähnlichkeit mit dem süßen kann man eine gleiche oder nur wenig abweichende Zusammensetzung annehmen. Der den bitteren Geschmack bedingende Stoff dürfte im Verdampfungsrückstand des Öls zu suchen sein.

589. Pomeranzenöl von Citrus sinensis.

Die chinesische bittere Pomeranze (*Citrus sinensis* Pers.) soll nach P. Fenaroli[2]) in Italien auf Öl verarbeitet werden. Der Geruch ähnelt dem des gewöhnlichen Citronenöls, ist jedoch mit einem nicht sehr angenehmen Beigeruch behaftet, dessen Beseitigung vielleicht mit der Zeit gelingen wird. Fenaroli gibt für das Öl folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,847 bis 0,848, $\alpha_{D20°}$ + 94,10 bis + 95,40°, $n_{D17°}$ 1,47388 bis 1,47408, schlecht löslich in 80%igem, löslich in 4 bis 4½ Vol. 90%igem Alkohol. Es siedet bei 80 mm von 102 bis 120° und enthält 97 bis 98% d-Limonen und kleine Mengen d-Pinen (?) sowie über 176° siedende Bestandteile. Citral konnte nicht nachgewiesen werden.

590. Chinottoöl.

Chinotto- oder Chinoisöl ist nach Utermark bzw. Holtz[3]) ein in Italien durch Destillation der Fruchtschalen von *Citrus aurantium* subsp. *amara* var. *pumila* gewonnenes Öl, das einen unangenehmen, durch die Darstellungsweise bedingten Beigeruch haben soll. Die Konstanten des Öls sind: $d_{15°}$ 0,847 bis 0,848, $\alpha_{D15°}$ + 94° 10′ bis + 95° 40′, $n_{D20°}$ 1,47261, löslich in 1 bis 4,5 Vol. 90%igen Alkohols. Das Öl soll 97,5% dl-Limonen (also Dipenten) enthalten[4]).

---

[1]) S. Anm. 2 auf S. 31.

[2]) Annali di Chim. applic. **1** (1914), 408; Journ. Soc. chem. Ind. **33** (1914), 710. — Chem.-Ztg. Repert. **38** (1914), 541.

[3]) Koloniaal Instituut te Amsterdam, Mededeeling Nr. XIX. 1923, S. 159.

[4]) Dies steht im Widerspruch zu der angeführten starken Drehung.

591. Bergamottöl.

Oleum Bergamottae. — Essence de Bergamote. — Oil of Bergamot.

Herkunft. Der Bergamottbaum, *Citrus bergamia* Risso, *C. aurantium* L. (*C. vulgaris* Risso), subspec. *bergamia* (Risso et Poiteau) Wight et Arn., wird wegen seiner Früchte, die allein der Ölgewinnung dienen, ausschließlich in Kalabrien kultiviert. Auf Sizilien gedeiht der Baum nicht. Seine Verbreitung ist auf der beigefügten Karte (bei S. 8) ersichtlich.

Die in Kalabrien mit Bergamottbäumen bepflanzte Fläche beträgt 2500 ha. Auf 1 ha stehen ungefähr 400 Bäume, die unter günstigen Bedingungen 15 t Früchte im Jahre bringen. Die jährlich produzierte Menge Bergamottöl schwankt zwischen 150000 und 200000 kg. Man vermehrt die Bergamottbäume ausschließlich durch Pfropfen, und zwar werden die ersten Früchte 6 oder 7 Jahre danach erhalten. 12 Jahre nach dem Pfropfen erreicht der Baum, der unter zahlreichen Schädlingen und Krankheiten (siehe Rovesti[1])) zu leiden hat, seine volle Ertragsfähigkeit[2]).

Nach G. Rovesti[1]) sind die hauptsächlichsten Kulturzentren dieses Baumes folgende: An der jonischen Küste Agore, Bagaladi, Bianco, Bova, Bavalino, Brancaleone, Bruzzano, Condofuri, Ferruzzano, Fossato, Gerace, Gioiosa, Jonica, Melito di Proto Salvo, Montebello, Motta S. Giovanni, Palizzi, Pellaro, Siderno Marina, S. Lorenzo, Staiti S. Gregorio; an der tyrrhenischen Küste Calanna, Campo Calabro, Cannitello, Catona, Gallico, Gioia Tauro, Reggio, Salice Calabro, Villa S. Giovanni.

Gewinnung[3]). Die kugelrunde, regelmäßige Form der Bergamottfrucht läßt ihre maschinelle Bearbeitung zur Herstellung des ätherischen Öls besonders geeignet erscheinen. Es hat daher nicht an Vorschlägen für Apparate, die diesem Zweck dienen sollen, gefehlt[4]). Seit längerer Zeit im Gebrauch ist eine als „Gangerimaschine“ oder *„Macchina“* (Fig. 11) bezeichnete, primitive, von Hand oder auch durch Motorkraft betätigte Vorrichtung.

---

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **11** (1929), 215.

[2]) A. P. Cruger, Department of Commerce, Washington. World trade notes on chemicals and allied products **1** (1927), Nr. 19, S. 7.

[3]) Anmerkung während der Korrektur. Es kann hier nur hingewiesen werden auf den aufschlußreichen Artikel von E. S. Günther im Americ. Perfumer **24** (1929), 469: Bergamot oil and its production.

[4]) Siehe unter Citronenöl, S. 18.

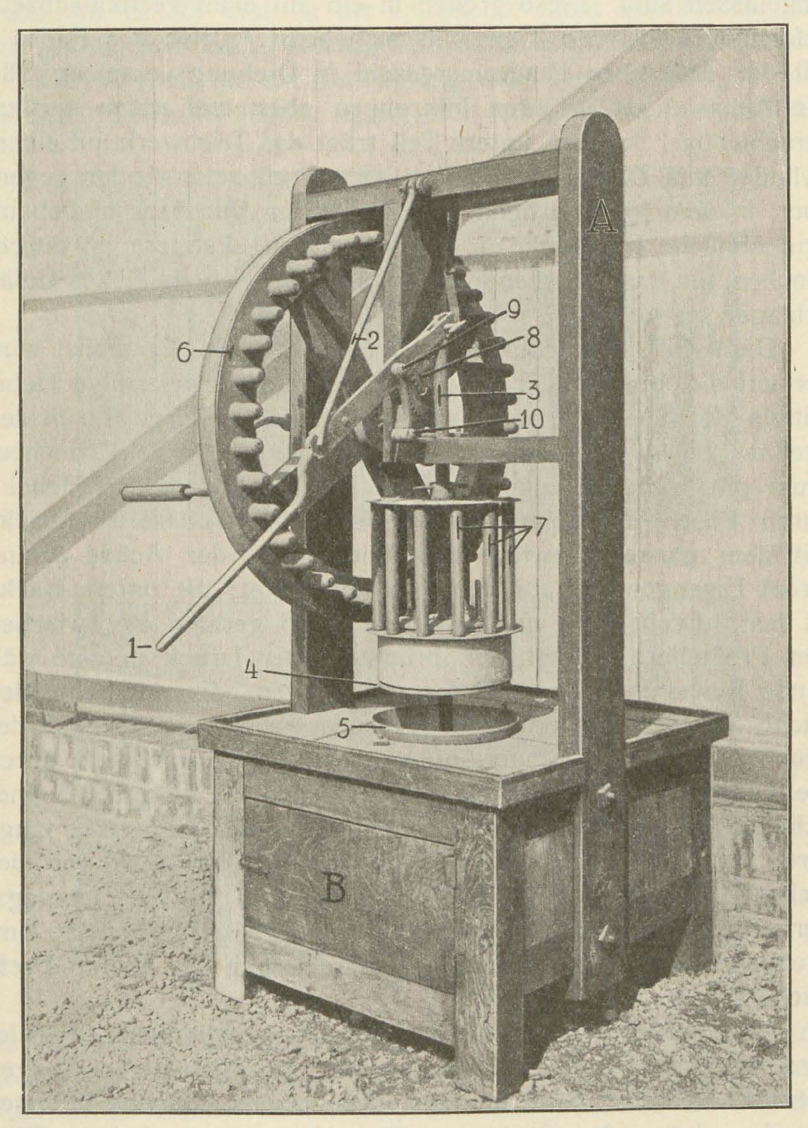


Fig. 11.

„Macchina" zur Gewinnung von Bergamottöl.

Der Holzrahmen *A* trägt ein um seine Horizontalachse drehbares Holzrad *6*, an dessen innerer Flachseite 36 hölzerne Zapfen eingelassen sind. Diese greifen in ein auf einer Vertikalachse *3* befestiges Triebwerk *7* ein, das sich beim Antrieb des Rades *6* mit der dreifachen Umdrehungszahl in Drehung versetzen läßt. Die Achse *3* ist in ihren Führungen oben und unten vertikal verschiebbar. In dem untern Teil trägt das Triebwerk auf einem Zylinder aus Zinkblech montiert eine Preßbacke *4*, der gegenüber, in dem kastenartigen Unterteil *B* der *Macchina* eingebaut, eine ähnliche Preßbacke *5* angebracht ist. Letztere ist durchbrochen, um das abfließende Öl in ein darunter befindliches Gefäß gelangen zu lassen.

Die Arbeitsweise der *Macchina* ist folgende. Zunächst wird der um die Drehpunkte *9* und *10* bewegliche zweiarmige Hebel mittels der Sperre *2* nach unten gehalten, wodurch die beiden Preßbacken *4* und *5* voneinander entfernt werden. In den Zwischenraum gibt man die zu pressenden Früchte, macht den Hebel *1* durch Lösen der Sperre *2* frei, sodaß die obere Preßbacke mit dem ganzen Gewicht des Triebwerks, der Achse *3* und ihrem Eigengewicht auf den Früchten lastet; die untere Backe ist fest. Dreht man nun das Rad *6*, so geraten die zwischen den Preßtellern befindlichen Früchte unter Druck in eine wälzende Bewegung; die entweder mit Spitzen oder mit Schneiden (siehe später) ausgerüsteten Flächen reißen die Schale der Früchte an und sprengen die Ölbehälter, deren Inhalt durch die Öffnungen der unteren Preßbacke in die darunter befindliche Schale abfließt. Man setzt das Drehen des Rades *6* so lange fort, bis eine durch Doppelzahn- und -Triebwerk *8* von der Achse aus betätigte Klingel ertönt, wobei das Übersetzungsverhältnis derart ist, daß zwischen zwei Glockenzeichen 36 Umdrehungen von Rad *6* oder 108 Umdrehungen der oberen Preßbacke liegen.

Als Preßteller verwendet man zwei Konstruktionen; entweder sind es flache, aus Zink gegossene, mit vierseitigen Spitzen bestandene Teller, deren unterer am Rande vier schmale Öffnungen für das abgepreßte Öl besitzt (Fig. 12), oder es sind gewölbte Teller aus Zinkguß, in deren Innenflächen unter einem bestimmten Winkel scharfe Messingschneiden eingelassen sind; der untere Teller ist mehrfach durchbrochen (Fig. 13).

Mit Hilfe dieser Maschine werden in Kalabrien auch Citronen gepreßt. Das erhaltene Öl ist aber grün gefärbt (Eigenschaften siehe auf S. 38) und ist als Citronenöl nicht verkäuflich. Es soll größtenteils zum Fälschen von Bergamottöl benutzt werden.

Der Prozeß für die Gewinnung des Bergamottöls mit der Gangeri-Maschine liefert neben der mit Wasser vermischten

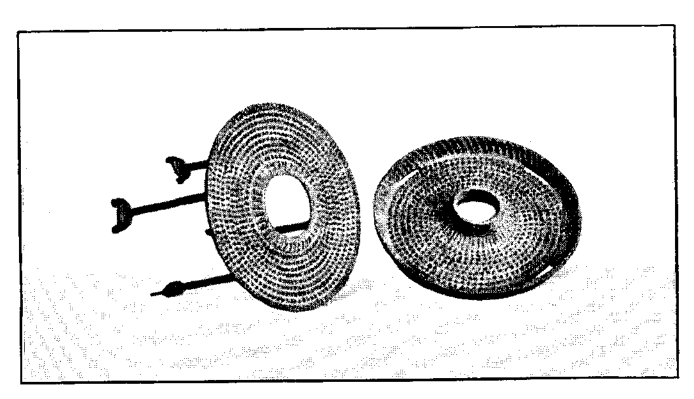


Fig. 12.

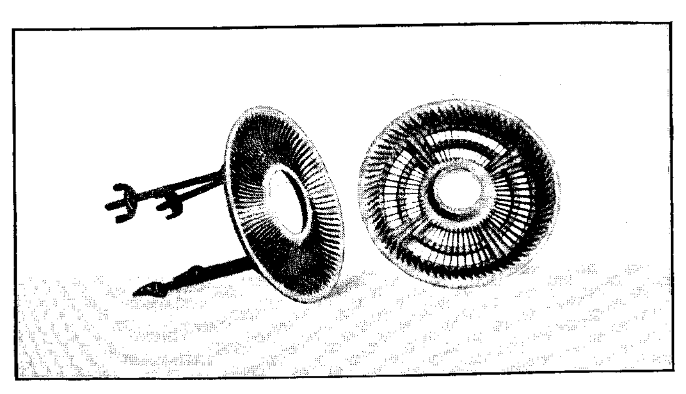


Fig. 13.

Essenz, nach Filtrieren durch lange Wollsäckchen *(sacchotti)*, noch einen Filterrückstand (*mollica* oder *feccia* genannt). Diese Rückstände rühren davon her, daß kleinere Teile der Fruchtschalen durch die Preßteller der Maschine mit der Essenz in die Aufnahmebehälter abfließen. Aus diesem Filterrückstand erhält man durch Wasser oder Dampfdestillation das „*distillato di feccia*“ mit einem Estergehalt von nur rund 5 % im Durchschnitt,

wohingegen der Estergehalt in diesem Produkt bedeutend reicher sein müßte. Der geringe Estergehalt rührt daher, daß das Linalylacetat beim Lagern der *feccia*, und noch mehr bei der Destillation, in Alkohol und Säure gespalten wird.

Die Menge des durch Destillation der *feccia* gewonnenen Öls beträgt schätzungsweise 3% des gepreßten Öls.

Der Direktor der *R. Stazione sperimentale per l'Industria delle Essenze e dei Derivati dagli Agrumi* in Reggio Calabria, A. Parrozzani, empfiehlt in seiner Schrift „Über einige Versuche der weiteren Ausbeutung der mit der Gangeri-Maschine bereits auf Öl verarbeiteten Früchte und des im rohgepreßten Öle vorhandenen Filterrückstandes", das Öl aus der schon verarbeiteten Schale und auch aus den Filterrückständen nicht wie bisher durch Wasserdampfdestillation, sondern durch Extraktion mit Petroläther[1]) zu gewinnen. Abgesehen davon, daß das Öl, welches man durch die Extraktionsmethode erhält, einen hohen Estergehalt aufweist und normal löslich ist, sei es auch reich an harzigen und wachsartigen Bestandteilen, was für Parfümeriezwecke nur von Vorteil sein könne.

Aus den jungen, im Frühjahr abgefallenen Früchten wird ein minderwertiges Öl, das *„Nero di bergamotto"* durch Pressung gewonnen, während aus den unreifen, im Sommer abgefallenen Bergamottfrüchten (*„Bergamotteile"*) durch Destillation das *„Distillato di bergamottella"* erhalten wird.

Das letztere Produkt hat nur einen Estergehalt von etwa 5%, infolge der Verseifungsvorgänge während der Destillation (wie auch das Öl aus den Filterrückständen); dagegen könnte man bei der Anwendung der Extraktionsmethode nach sorgfältiger Zerkleinerung und Pressung der Früchte ein Öl mit einem Estergehalt von etwa 20 bis 25%, das ungefähr dem *„Nero di bergamotto"* entspricht, gewinnen.

Eigenschaften. Bergamottöl ist eine braungelbe oder honigfarbene, häufig durch einen Gehalt an Kupfer[2]) oder durch Chlorophyll grün gefärbte Flüssigkeit von bitterlichem Geschmack und sehr angenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,881 bis 0,886, in ganz vereinzelten

[1]) Zu demselben Zweck ist bereits früher von G. Romeo die Verwendung von Di-, Tri- oder Tetrachloräthylen vorgeschlagen worden. Siehe Rivista ital. delle ess. e dei prof. 6 (1924), 1.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 16.

Fällen bis 0,888; $\alpha_D + 8$ bis $+ 22°$; an einzelnen Ölen sind Drehungen bis herab zu $+ 5° 24'$ und hinauf bis zu $+ 24°$ beobachtet worden[1]); $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,468; S. Z. 1 bis 3,5[2]).

Der Gehalt an Linalylacetat, der für den Wert des Öls bestimmend ist, beträgt in der Regel 34 bis 40%, selten bis 45%; bisweilen, besonders beim Beginn der Ernte, wenn noch nicht ganz reife Früchte verarbeitet werden, kommen Öle mit niedrigerem (bis 30%) Estergehalt vor; mit zunehmender Reife steigt der Estergehalt[3]). Die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl II beträgt bis etwa 10, die Differenz der Esterzahlen bei der fraktionierten Verseifung etwa 5. Vgl. Bd. I. S. 797 u. 794.

Von 90%igem Alkohol ist zur Lösung bis 1 Vol. erforderlich; bei weiterem Alkoholzusatz bleibt die Lösung in den meisten Fällen klar und nur selten zeigt sich eine geringfügige Trübung. Manche Öle lösen sich in 1 bis 2 Vol. 80%igen Alkohols, die Lösung trübt sich aber gewöhnlich bei weiterem Alkoholzusatz[4]).

Der Abdampfrückstand (die Bestimmung siehe unter Prüfung S. 101) beträgt in der Regel 4,5 bis 6%, er sinkt indessen manchmal bis 4% und steigt vereinzelt bis 6,6%. S. Z. des Abdampfrückstandes 19 bis 30; E. Z. (nach erstmaliger Entfärbung! vgl. hierzu Bd. I, S. 801) 117 bis 173.

Von Interesse dürfte sein, daß zwei Bergamottöle, die von Ischia und aus der Umgebung von Palermo stammten, also aus Gegenden, in denen diese Öle sonst noch niemals gewonnen worden sind, keine Abweichungen von den normalen Eigenschaften aufwiesen.

Das Öl von der Insel Ischia[2]) war von bräunlichgrüner Farbe, besaß einen kräftigen, vollen Geruch und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8828, $\alpha_D + 13°$, S. Z. 1,8, E. Z. 96,4, entsprechend 33,7% Linalylacetat, Abdampfrückstand 5,2%, löslich in 0,3 u. m. Vol. 90%igen Alkohols.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 51.

[2]) Ebenda April **1908**, 35.

[3]) Da nach A. Bornträger (Zeitschr. f. anal. Chem. **35** [1896], 35; Chem. Zentralbl. **1896**, I. 514) der Verdampfungsrückstand bei der Verseifung Zahlen ergibt, die einem Gehalt bis 2% Linalylacetat entsprechen, so müßte man genau genommen, diese Zahl von dem gefundenen Resultat abziehen. Man sieht jedoch davon ab, weil sonst die Methode nur unnötig verwickelt würde.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 42, Anm. 2.

Bei der Analyse des Öls aus Palermo wurden folgende Zahlen erhalten[1]): $d_{15°}$ 0,8829, α + 15°20′, S. Z. 1,5, E. Z. 100,7, entsprechend 35,2 % Linalylacetat, Verdampfungsrückstand 5,8 %, löslich in 0,5 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols, mit 80 %igem Alkohol ließ sich eine klare Lösung nicht erzielen.

Rektifiziertes Bergamottöl ist farblos und hat ein niedrigeres spez. Gewicht (0,865 bis 0,875) sowie ein etwas höheres Drehungsvermögen als das ursprüngliche Öl. Das rektifizierte Öl ist in der Regel minderwertig, weil bei der Wasserdampfdestillation stets ein Teil des Esters zersetzt wird.

Dem Bergamottöl werden manchmal Öle beigemischt, die aus unreifen von den Bäumen gefallenen oder durch Sturm abgeschlagenen Früchten gepreßt worden sind. Derartige Öle sind von G. H. Ogston und Moore[2]) untersucht. Ihr spez. Gewicht betrug 0,8789 bis 0,8833; α_D + 7 bis + 18,6° und der Estergehalt 26,7 bis 33,5 %.

Als *„Nero di bergamotto"*, *„Essence of black bergamot"* wird ein Öl bezeichnet, das nach Ogston und Moore[2]) aus den Fruchtschalen einer nicht reifenden Bastardfrucht, nach Bertè und Romeo[3]) aus unreifen Abfallfrüchten *(Bergamottella)* gepreßt wird und gelegentlich als Verfälschungsmittel des Bergamottöls Verwendung findet. Es ist dunkelfarbig und besitzt ein ziemlich hohes spezifisches Gewicht (0,890 bis 0,898) und niedrigen Estergehalt, der von 20 bis 35 % schwankt.

Aus dem Bodensatz, *„Feccie di bergamotto"*[3]), den Filterrückständen oder den bereits ausgepreßten Schalen gewinnt man hin und wieder noch etwas Öl durch Destillation, das ebenfalls dem Bergamottöl zugesetzt wird. Es ist farblos bis gelblich; $d_{15°}$ um 0,865; α_D (bei einem Muster bestimmt) + 24°39′; Estergehalt 3 bis 6 %.

Von dem aus Bodensatz, wie auch aus den Filterrückständen und den ausgepreßten Schalen, durch Destillation erhaltenen Öl unterscheidet man nach G. Romeo[4]) je nach der Herkunft 2 Sorten: *„Distillato di bergamottella"*

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 49.

[2]) Chemist and Druggist **60** (1902), 154.

[3]) E. Bertè u. G. Romeo, Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 42.

[4]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 1.

(von kleinen Früchten stammend) und *„distillato di bergamotto“* (von reiferen Früchten stammend). Ein Muster von letzterem hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,861, bis 0,865, $\alpha_{D15°}$ + 10 bis + 30°, löslich in 1 Vol. 75- oder 80 %igen Alkohols. Das Destillat *di bergamottella* hingegen hatte eine höhere Dichte, $d_{15°}$ 0,865 bis 0,870, ein viel geringeres Drehungsvermögen (α gegen 0°) und eine größere Löslichkeit in Alkohol (löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols). Der Estergehalt war in beiden Ölen gering (3 bis 6 %). Der Geruch der Öle war leicht empyreumatisch und erinnerte gar nicht an Bergamotten. Häufig verwendet man das Destillat *di bergamottella,* um die Löslichkeit verfälschter Neroli- oder Petitgrainöle zu erhöhen, während man das Destillat *di bergamotto* dem Bergamottöl zusetzt.

Ein von D. B. Dorronsoro[1]) untersuchtes spanisches, aus Sevilla stammendes Bergamottöl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8812, $\alpha_{D20°}$ + 16° 36′, $n_{D20°}$ 1,4660, löslich in 0,25 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 3,77, E. Z. 105,47 (entsprechend einem Gehalt an Linalylacetat von 36,92 %), E. Z. nach Actlg. 154,22, Gesamtalkohol 48,50 %, freier Alkohol 13,90 %, Abdampfrückstand 5,40 %.

Die Eigenschaften des terpenfreien Bergamottöls sind nach G. Romeo[2]): $d_{15°}$ 0,890 bis 0,898, $\alpha_{D20°}$ — 3° bis — 10°, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 60 bis 70 %.

Zusammensetzung. Auf das Vorkommen verschiedener Terpene im Bergamottöl wurde schon im Jahre 1840 von E. Soubeiran und H. Capitaine[3]) hingewiesen. O. Wallach[4]) zeigte 1884, daß in der von 175 bis 180° siedenden Fraktion Limonen (d-Limonen) enthalten ist. Als er den von 180 bis 190° siedenden Teil des Öls, der zwar Brom absorbierte, ein festes Bromid aber nicht lieferte, auf höhere Temperatur erhitzte, entstanden hochsiedende Kondensationsprodukte, und nach abermaligem Fraktionieren gab der bis 190° übergehende Anteil das bei 124 bis 125° schmelzende Dipententetrabromid. Es geht hieraus nicht hervor, ob das auf diese Weise nachgewiesene Dipenten als ein ursprünglicher Bestandteil des Öls anzusehen ist, oder ob es erst beim Erhitzen der zweifellos linaloolhaltigen Fraktion 180 bis 190° entstanden

[1]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid 29, 1919.

[2]) S. Anm. 2 auf S. 31.

[3]) Liebigs Annalen 35 (1840), 313.

[4]) Ebenda 227 (1884), 290.

ist. Auch die von F. W. Semmler und F. Tiemann[1]) gemachte Beobachtung, nach der das um 17° höher als die Limonenfraktion siedende Öl Dipententetrabromid lieferte, kann nicht als Beweis für den Dipentengehalt des Bergamottöls gelten.

Die Kenntnis der für den Geruch wichtigen Bestandteile des Bergamottöls verdanken wir zwei fast gleichzeitig veröffentlichten Untersuchungen von Semmler und Tiemann[1]) sowie von J. Bertram und H. Walbaum[2]). Durch diese Arbeiten wurde dargetan, daß der Hauptträger des Bergamottgeruchs der Essigester (Analyse des Ag-salzes)[2]) des l-Linalools (Oxydation zu Citral)[2]) oder das l-Linalylacetat ist.

Daneben spielt das ebenfalls im Öl enthaltene freie l-Linalool eine gewisse Rolle bei der Geruchsentwicklung, an der vielleicht auch geringe Mengen bisher noch nicht isolierter Körper mitbeteiligt sind.

Drei weitere Alkohole sind nach F. Elze[3]) im Bergamottöl enthalten. Er untersuchte eine Fraktion, die bei der fabrikmäßigen Darstellung von terpenfreiem Bergamottöl in einer Ausbeute von 25 % erhalten war und nach der Verseifung, Destillation mit Wasserdampf und Fraktionierung ein Öl von folgenden Eigenschaften darstellte: d_{15° 0,890, $\alpha - 10°$ (im 100 mm-Rohr). Das Öl wurde mit Phthalsäureanhydrid behandelt, und es gelang auf diese Weise, eine kleine Menge eines Alkohols zu gewinnen, der sich als Dihydrocuminalkohol (Smp. des Naphthylurethans 146 bis 147°) erwies und nach der Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung einen cuminartig riechenden Aldehyd vom Sdp. 235° lieferte, der, aus dem Semicarbazon (Smp. 198 bis 199°) regeneriert, d_{15° 0,970 und $\alpha_D - 39°$ zeigte. Die Hauptmenge des Alkoholgemisches bestand aus Nerol (d_{15° 0,880), das durch das Tetrabromid vom Smp. 118° und das Diphenylurethan vom Smp. 50° näher gekennzeichnet wurde.

In den mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteilen wies Elze Terpineol vom Smp. 35° (Smp. des Phenylurethans 110°) nach. Diese Beobachtung ist sehr wichtig, da man in letzter Zeit gefunden hat, daß das Bergamottöl gelegentlich

---

[1]) Berl. Berichte **25** (1892), 1182.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **45** (1892), 602.

[3]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 538.

mit Terpinylacetat verfälscht wird[1]). Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob das Terpineol ein normaler Bestandteil des Öls ist.

Ganz geruchlos ist das im Öl bis zu 5 % enthaltene Bergapten. Über diesen Körper sind eine ganze Reihe von Arbeiten[2]) ausgeführt worden. Bergapten, $C_{12}H_8O_4$, stellt nach Pomeranz[3]) zarte, weiße, seidenglänzende, geschmacklose Nadeln dar, die bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos sind, beim Erhitzen jedoch aromatisch riechende Dämpfe entwickeln und bei 188° schmelzen. Bergapten ist der Monomethyläther eines sich vom Phloroglucin ableitenden Dioxycumarins. Durch Behandeln mit Jodmethyl und alkoholischem Kali entsteht Methylbergaptensäure und deren Methylester. Demnach ist Bergapten[4]) das innere Anhydrid der Bergaptensäure. Es hat nach H. Thoms und E. Baetcke[5]) die nebenstehende Formel und ist isomer mit Xanthotoxin (vgl. Bd. II, 922).

OCH$_3$
HC · ⟨ ⟩ · CH:CH
HC ⟨ | |
O · ⟨ ⟩ · O · CO

Einige weitere Bestandteile sind von H. E. Burgess und T. H. Page[6]) in einem Bergamottöl aufgefunden worden. Obwohl die Autoren versichern, daß sie ein unverfälschtes Öl in Händen gehabt haben, so geht dessen Reinheit aus den angegebenen Konstanten ($d_{15°}$ 0,885; $[\alpha]_D + 8°$; $n_{D20°}$ 1,4648; Estergehalt nicht angegeben) durchaus nicht hervor. Es müßte deshalb die Untersuchung an einem ganz einwandfreien Material wiederholt werden, ehe die gefundenen Körper, Octylen, Pinen, Camphen und Bisabolen, endgültig als Bestandteile des Bergamottöls anzusehen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 49.

[2]) G. J. Mulder, Liebigs Annalen **31** (1839), 70. — C. Ohme, ebenda **31** (1839), 320. — Franke, Dissertation. Erlangen 1880. — G. Godeffroy, Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. **19** (1881), 1; Chem. Zentralbl. **1881**, 372. — W. A. Tilden u. C. R. Beck, Journ. chem. Soc. **57** (1890), 323; Chem. Zentralbl. **1890**, I. 719. — L. Crismer, Bull. Soc. chim. III. **6** (1891), 30; Chem. Zentralbl. **1891**, II. 379.

[3]) Monatsh. f. Chem. **12** (1891), 379 und **14** (1893), 28.

[4]) Über Versuche zur synthetischen Darstellung siehe P. Karrer, A. Glattfelder und Fr. Wiedmer, Helvet. chim. acta **3** (1920), 541 und P. Karrer, A. Rüdlinger, A. Glattfelder und L. Waitz, ebenda **4** (1921), 718.

[5]) Berl. Berichte **45** (1912), 3705.

[6]) Journ. chem. Soc. **85** (1904), 1327.

sind. In den ersten Fraktionen wurde Essigsäure (Analyse des Ba-Salzes) nachgewiesen. Das Vorhandensein freier Essigsäure bedurfte eigentlich kaum noch besonderer Bestätigung, da es eine bekannte Tatsache ist, daß in den ätherischen Ölen die an Alkohole gebundenen Säuren auch in geringer Menge im freien Zustand vorkommen; außerdem aber haben Burgess und Page den Beweis für das Vorhandensein freier Essigsäure im Bergamottöl überhaupt nicht erbracht, da sie die Essigsäure durch Fraktionieren des Öls angereichert haben, wobei die Säure, wie sie selbst ganz richtig vermuten, lediglich durch Zersetzung des Linalylacetats entstanden ist.

Die niedrigst siedenden (150 bis 155°) Anteile des Öls hatten ein sehr niedriges spezifisches Gewicht und geringe Brechung, weshalb auf die Anwesenheit eines olefinischen Kohlenwasserstoffs — Octylen — geschlossen wurde. Die Gegenwart von Octylen haben Burgess und Page damit zu begründen versucht, daß der Geruch der betreffenden Fraktion an ein von ihnen im Citronenöl aufgefundenes Octylen erinnert, und daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Buttersäure (nur durch den Geruch nachgewiesen) erhalten wurde.

Linksdrehendes ($[\alpha]_D$ $-8,3°$) α-Pinen und linksdrehendes ($[\alpha]_D$ $-22,8°$) Camphen konnten in den zwischen 157 und 158° bzw. 164 und 165° siedenden Fraktionen nachgewiesen werden; ersteres wurde durch das Hydrochlorid (Smp. 125°), letzteres durch Überführung in Isoborneol (Smp. 203°) identifiziert. Die höher siedenden Anteile des Bergamottöls enthielten Bisabolen (Limen), $C_{15}H_{24}$ (Chlorhydrat, Smp. 79°).

Über die Bildung und Umwandlung der einzelnen Bestandteile des Bergamottöls in der Pflanze sind von E. Charabot[1]) Versuche angestellt worden. Hierzu wurden die Öle aus Früchten herangezogen, die sich in verschiedenen Entwicklungsstufen befanden, und zwar wurden zwei Öle untersucht, von denen das eine aus unreifen, aber sonst vollständig entwickelten, das andre aus reifen Früchten derselben Bäume gewonnen war. Das Resultat war folgendes:

[1]) Compt. rend. **129** (1899), 728.

	Öl aus unreifen Früchten	Öl aus reifen Früchten
$d_{15°}$	0,882	0,883
α_D	+ 14° 38′	+ 20° 30′
Freie Säuren . . . . (als Essigsäure berechnet)	0,289 %	0,283 %
Linalylacetat	33,8 %	37,3 %
Freies Linalool [1])	13,9 %	5,9 %
Gesamt-Linalool	40,5 %	35,5 %

Aus diesen Daten geht hervor, daß sich der Estergehalt des Öls während des Reifens der Früchte vermehrt hat, dagegen ist die Menge des freien Linalools und des Gesamt-Linalools zurückgegangen. Diese Beobachtung stimmt mit den Erfahrungen der Praxis überein, denn es war den Bergamottöl-Fabrikanten seit langem bekannt, daß das Öl aus reifen Früchten besser und esterreicher ist, als das zu Beginn der Ernte aus noch nicht völlig reifem Material erhaltene.

Um den Terpengehalt beider Öle zu ermitteln, wurden sie verseift und alsdann fraktioniert. Dabei wurden erhalten:

Aus 160 ccm des Öls der unreifen Früchte:

93 ccm vom Sdp. 177 bis 183°; α_D + 34° 10′; d 0,887
36 „ „ „ 183 „ 200°; α_D + 2° 14′; d

Aus 160 ccm des Öls der reifen Früchte:

105 ccm vom Sdp. 177 bis 183°; α_D + 34°; d 0,885
30 „ „ „ 183 „ 200°; α_D + 4°; d

Der Terpengehalt des Bergamottöls hatte sich also beim Reifen der Früchte vermehrt, doch war das Mengenverhältnis zwischen Limonen und Dipenten [2]), wie durch andre Versuche festgestellt wurde, unverändert geblieben. Aus diesen Ergebnissen zieht Charabot folgenden Schluß: Das Linalool entsteht in den Bergamottfrüchten vor seinem Ester. Durch die Einwirkung der vorhandenen freien Essigsäure wird während des Reifungs-

[1]) Daß man Linalool annähernd richtig in dem mit Xylol verdünnten Öl bestimmen kann, war damals noch nicht bekannt. Das freie Linalool wurde aus der Differenz zwischen dem Estergehalt des ursprünglichen und des acetylierten Öls bestimmt. Es wurde stets unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet, sodaß die Ergebnisse unter sich vergleichbar sind.

[2]) Wie bereits erwähnt, steht noch nicht einwandfrei fest, ob Dipenten im Bergamottöl vorkommt.

prozesses ein Teil des Linalools in Linalylacetat, ein andrer Teil, durch Wasserentziehung, in Terpene verwandelt.

Obwohl kein Grund vorliegt, an der Richtigkeit dieser Beweisführung zu zweifeln, so wäre es doch wünschenswert, durch Wiederholung des Versuchs festzustellen, daß die obengezogenen Schlußfolgerungen allgemeine Gültigkeit haben.

Prüfung. Die Feststellung der Reinheit des Bergamottöls war früher nicht schwierig, weil die damals gebräuchlichen Fälschungsmittel die physikalischen Konstanten stark veränderten. Da das spez. Gewicht reiner Öle sich innerhalb der verhältnismäßig engen Grenzen von 0,881 bis 0,886 bewegt, so hatten Zusätze von Terpentinöl[1]), Citronenöl, Pomeranzenöl sowie von destilliertem Bergamottöl eine Verminderung der Dichte, solche von fettem Öl, Cedernholzöl oder Gurjunbalsamöl deren Erhöhung zur Folge. Ein Teil dieser Fälschungsmittel veränderte auch den bei reinen Ölen zwischen + 8 und + 20° liegenden Drehungswinkel.

Trotz richtiger Drehung konnte ein Öl verfälscht sein, wenn durch geeignete Auswahl der Zusätze, beispielsweise von Terpentinöl mit Citronen- oder Pomeranzenöl, die normalen Grenzen innegehalten wurden. Um derartige Gemische nachzuweisen, lassen G. Romeo und G. Moricca[2]) von 30 ccm Bergamottöl je 5 ccm abdestillieren und die Drehungen der ersten beiden Fraktionen bestimmen. Bei reinen Ölen ist die Drehung der ersten Fraktion größer als die der zweiten, bei verfälschten ist das umgekehrte der Fall.

Die Löslichkeitsbestimmung mit 90%igem Alkohol gibt beim Bergamottöl nur geringe Garantien, da durch sie nur grobe Verfälschungen erkannt werden. In 80%igem Alkohol ist, wie schon erwähnt, nur ein Teil der reinen Bergamottöle löslich. Löst sich ein Bergamottöl in diesem Lösungsmittel klar auf, so ist es frei von fettem Öl, Terpentinöl und Pomeranzenschalenöl. Löst es sich jedoch nicht, so kann dies entweder durch ein Verfälschungsmittel, z. B. fettes Öl, oder aber durch Vorhanden-

---

[1]) Es ist sehr wahrscheinlich, daß Pinen kein normaler Bestandteil des Bergamottöls ist (siehe unter Zusammensetzung). Der Nachweis von Pinen ist deshalb zugleich als Beweis für anwesendes Terpentinöl anzusehen.

[2]) Sull' analisi della essenza di bergamotto. Messina 1905; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 22.

sein reichlicher Mengen von Bergapten oder wachsartigen Bestandteilen verursacht werden.

BESTIMMUNG DES ABDAMPFRÜCKSTANDES. Der Nachweis von fettem Öl und von schwerflüchtigen Zusätzen geschieht durch Wägen des beim Verdunsten des Öls bei 100° verbleibenden Rückstandes, der bei normalem Öl 4,5 bis 6% beträgt.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man ungefähr 5 g Öl (auf 1 cg genau gewogen) in einem Glas-, Porzellan- oder besser Metallschälchen ab und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Gewicht konstant geworden ist, und bis das Zurückbleibende jeden Geruch nach Bergamottöl verloren hat, was nach etwa 4 bis 5 Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten wägt man das vorher tarierte Schälchen mit dem Rückstande. Beträgt dieser mehr als 6% des angewandten Öls, so ist ein ungehöriger Zusatz vorhanden. Bei den mit Terpentinöl, Pomeranzenöl oder destilliertem Bergamottöl verfälschten Ölen wird der Rückstand unter Umständen erheblich weniger als 4,5 oder selbst 4% (vgl. S. 93) ausmachen.

BESTIMMUNG DES ZUSATZES VON FREMDEN ESTERN. Um einen höheren Gehalt an Linalylacetat vorzutäuschen, wird das Bergamottöl außerordentlich häufig mit verschiedenen künstlichen Estern versetzt, auf deren Anwesenheit man daher sorgfältig prüfen muß. Es handelt sich hauptsächlich um Terpinyl- und Glycerinacetat und um die Äthyl- oder Methylester der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Laurinsäure und Phthalsäure. Auch der Zusatz von freien Säuren, wie Benzoesäure und Salicylsäure, ist beobachtet worden. Der Prüfungsgang zum Nachweis dieser Verfälschungsmittel ist im I. Band auf den Seiten 792 bis 805 eingehend beschrieben worden.

Das dort angegebene Verfahren eignet sich ganz allgemein zur Prüfung auf Verfälschungen mit den in Betracht kommenden Estern, so z. B. auch bei Lavendelöl und Petitgrainöl, welche gleichfalls nach ihrem Estergehalt bewertet werden.

Verfälschungen. Zahlreich sind die Fälle, in denen in den letzten Jahren Verfälschungen des Bergamottöls nachgewiesen wurden. Es wird darüber in folgenden Schimmelschen Berichten berichtet: April **1915**, 19 (Phthalsäureester und Glycerinacetat); **1916**, 26 (Glycerinester); **1917**, 18 (Citronenöl, fettes Öl, Linalylacetat); **1918**, 22 (Anthranilsäureester); **1919**, 22 (fremde Ester,

Terpene); **1921**, 19 (Terpinylacetat, Glycerinacetat, Anthranilsäureester); **1923**, 39 (Terpinylacetat); **1926**, 34, 45 (Petitgrainöl, Citronenölterpene, Laurinsäureester, Glycerinacetat, Terpinylacetat); **1927**, 41 (Fettsäureester, Terpene); **1929**, 39 (Terpinylacetat, Glycerinacetat, fettes Öl, Anthranilsäureester).

592. Bergamottblätteröl.

Die Destillation des Öls aus Bergamottblättern wird nach S. Gullì[1]) nur in beschränktem Umfange betrieben, und zwar erfolgt sie in der Zeit vom Februar bis zum April, wenn die Bäume ausgeputzt und beschnitten werden; die Ausbeute ist auch nur gering (100 kg Blätter geben nur 150[1]) bis 350 g[2]) Öl), und die ganze Jahresproduktion soll sich auf nicht mehr als 20 bis 25 kg belaufen. Ein von Gullì[1]) untersuchtes Öl hatte ein spezifisches Gewicht von etwa 0,870 bis 0,873, ein optisches Drehungsvermögen von $+25$ bis $+26°$ und war im gleichen Volumen 90%igen Alkohols löslich; es enthielt ungefähr 32 bis 34% Ester, berechnet als Linalylacetat, daneben aber auch noch Anthranilsäuremethylester.

Ganz andere Eigenschaften hatte ein Öl, das U. Giuffrè[2]) aus Blättern und jungen Zweigen von Bergamotten, die in der Umgebung von Reggio auf Pomeranzenbäume gepfropft waren *(Petitgrain bergamia),* durch Wasserdampfdestillation erhalten hatte. Ein hellgelbes, leicht opalisierendes, scharf und stechend riechendes Öl, das im großen und ganzen etwas dem Petitgrainöl ähnelte und in alkoholischer Lösung den Geruch von Orangenblüten zeigte; es besaß folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8915, $\alpha_{D15°}$ $-2°30'$, $n_{D20°}$ 1,4603, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 58,39%, Aldehydgehalt (als Citral berechnet, Methode von Romeo) 2,21%, fester Rückstand 1,70%, löslich in 2 Vol. 70%igen Alkohols.

Die Konstanten eines in Kalabrien aus Blättern und Zweigen hergestellten Öls waren nach M. A. Albricci[3]) folgende: $d_{15°}$ 0,8991, α_D $-5°$, V. Z. 199,73, E. Z. nach Actlg. 213,69, Citralgehalt 2,10%, löslich in 3 Vol. 70%igen Alkohols.

[1]) Chemist and Druggist **60** (1902), 995.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 25.
[3]) Parfum. moderne **10** (1926), 252; Chem. Zentralbl. **1927**, I. 655.

Man trifft das Öl selten rein an; häufig werden die Bergamottblätter nach Zusatz von Terpentinöl destilliert, und noch öfter werden in die Blase Blätter und junge Pflanzen der bitteren Orange getan, auch sollen ausgiebig Schalenöle zur Verfälschung herangezogen werden. Das Öl wird aber nicht nur selbst verfälscht, sondern es wird auch zur Verfälschung von Petitgrain-, bitterm und süßem Orangenblütenöl benutzt.

593. Cedro- oder Cedratöl.

Essence de Cédrat. — Citron Oil. — Essenza di Cedro. Essenza di Cedrino.

Herkunft. In Kalabrien und Sizilien werden nach S. Gulli[1]) folgende Citronatcitronen kultiviert:

1. *Citrus medica* var. *vulgaris* Risso, in Kalabrien und auf Sizilien als „*Cedro*" bekannt; 2. *Citrus medica* var. *gibocarpa* oder *citrea* Risso, als „*Cedrino*" bezeichnet, und 3. *Citrus medica* var. *rhegina* Pasquale, bekannt unter dem Namen „*Cedrone*".

Diese drei Cedratarten werden gewöhnlich im Handel nicht voneinander unterschieden. Die Früchte dienen meist nicht zur Darstellung des ätherischen Öls, sondern sie werden, in Salzwasser gelegt, exportiert; am meisten gesucht ist die als „*Cedrone*" bezeichnete Frucht. Cedroöl wird gewöhnlich nur auf besonderes Verlangen zur Zeit der Fruchternte auf Sizilien oder in Reggio-Kalabrien von den ersten beiden Arten durch Pressung hergestellt; man trifft es selten rein im Handel an, da die Fabrikanten es mit mehr oder minder großen Mengen Citronen- oder Pomeranzenöl oder dem Öl der „süßen Limone"[2]) mischen.

Das Öl der unter 3. genannten „*Cedrone*" scheint nicht bekannt zu sein.

Eigenschaften. Obwohl im Handel das Öl der „*Cedri*" und das der „*Cedrini*" nicht getrennt gehalten werden, so bestehen doch deutliche Unterschiede zwischen beiden.

[1]) Chemist and Druggist **60** (1902), 19.

[2]) Für ein Öl aus der „süßen Limone" stellten Schimmel & Co. (Bericht April **1903**, 28) folgende Konstanten fest: $d_{15°}$ 0,8579, $\alpha_{D21°} + 64°15'$, $n_{D20°}$ 1,47568. Es roch nach Citral. Nach E. Bonavia, The cultivated oranges and lemons of India and Ceylon. London 1888, S. 67, ist die Stammpflanze der süßen Limone *Citrus lumia* Risso.

1. CEDRO- ODER CEDRATÖL. $d_{15°}$ 0,8706 [1]) und 0,871 [2]); α_D +67° [1]) und +67° 8′ [2]).

2. CEDRINOÖL. $d_{15°}$ 0,850 bis 0,854; α_D + 77 bis + 81°; $n_{D20°}$ (1 Bestimmung) 1,47519 [3]).

Zusammensetzung. Ein Cedro- oder Cedratöl ist von Schimmel & Co. [2]) untersucht worden. Bei der Destillation ging die Hauptmenge von 177 bis 220° über. Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von β-Naphthylamin und Brenztraubensäure wurde Citryl-β-naphthocinchoninsäure in gelben, bei 197 bis 200° schmelzenden Kristallblättchen erhalten, wodurch die Anwesenheit von Citral im Cedroöl nachgewiesen ist.

H. E. Burgess [4]) hatte zur Untersuchung ein Öl in Händen, das er für Cedroöl hielt, von dem aber Gullì [3]) nachwies, daß es Cedrinoöl gewesen ist. Die Hauptmenge des Öls besteht aus Terpenen, nach Burgess Limonen mit wenig Dipenten (Derivate sind nicht angegeben). Der unter 10 mm Druck zwischen 64 und 85° übergehende Anteil ist citralhaltig, denn er lieferte mit Cyanessigsäure die bei 120 bis 121° schmelzende Citrylidencyanessigsäure; der Citralgehalt des ursprünglichen Öls wurde nach der Bisulfitmethode im Mittel zu 6 %, nach der Hydroxylaminmethode zu 5,7 % gefunden.

In dem untersuchten Öl hatte sich ein Bodensatz gebildet, aus dem sich durch Lösen in Chloroform eine kristallinische Verbindung $C_{18}H_{18}O_6$ vom Smp. 145° abscheiden ließ, die wahrscheinlich identisch mit Citrapten ist.

594. Westindisches Limettöl.

Oleum Limettae. — Essence de Limette. — Oil of Limes. Oil of Limette (und zwar Hand pressed Oil of Limette oder Lime Oil, Ecuelled Essence of Limes und Distilled Oil of Limes oder Limette, Distilled Lime Oil).

Herkunft und Gewinnung. Das im Handel unter der Bezeichnung Limettöl bekannte Öl gewinnt man in Westindien aus den Früchten von *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis. Der Limett-

---

[1]) S. Gullì, Chemist and Druggist **60** (1902), 19.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 18.

[3]) S. Gullì, Chemist and Druggist **62** (1903), 22. — Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 27 bis 29.

[4]) Analyst **26** (1901), 260; Chem. Zentralbl. **1901**, II. 1226.

baum wird auf den westindischen Inseln, vornehmlich auf Montserrat[1][7][10], Dominica[1][2][3][7][9][10][11][12], Jamaica, Trinidad[4][7][11][13], Antigua[5][7][14][15], Martinique, St. Lucia[6][7][14][15], Barbados, Nevis[7], Tobago[7][11] und Grenada[17] kultiviert. Auch in Britisch-Guayana[7][8][11], auf den Fidschi-Inseln[16] und in Westafrika[18] hat man Anpflanzungen angelegt.

Von den Produktionsgebieten steht an erster Stelle Dominica, das schätzungsweise rund zwei Drittel der gesamten westindischen Limettölproduktion aufbringt; an zweiter folgt St. Lucia mit durchschnittlich einem Sechstel der Gesamtproduktion; das letzte Sechstel verteilt sich auf die übrigen Gebiete. Die Ausfuhr von Limettöl aus Dominica ist seit 1922 in langsamem Abnehmen begriffen. Hingegen hat sich die Ausfuhr aus St. Lucia seit 1922 ungefähr verdoppelt.

Über die Kultur des Limettbaums in Westindien macht W. R. Dunlop[19]) Angaben. Der Baum gedeiht am besten auf flachem oder schwach hügligem Gelände, an geschützten Stellen, bis in ca. 250 m hoher Lage mit einer jährlichen Regenhöhe von etwa 2000 bis 4000 mm. In Westindien, wo die Limette am üppigsten wächst, herrscht eine Jahrestemperatur von etwa 27° im Schatten. Die Sämlinge werden gewöhnlich in Abständen von ca. 4,6 m gesetzt, das

[1]) Pharmaceutical Journ. **82** (1909), 19.

[2]) H. A. Tempany u. N. Greenhalgh, West Indian Bull. **12** (1912), 498; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 68.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 54.

[4]) E. M. Holmes, Essence of Limes from Trinidad. Pharmaceutical Journ. III. **14** (1884), 1005.

[5]) H. A. Tempany u. T. Jackson, West Indian Bull. **12** (1912), 504.

[6]) Chemist and Druggist **83** (1913), 261. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 66 (*Eucalyptus paniculata* zum Schutz der Anpflanzungen).

[7]) Perfum. Record **10** (1919), 187.

[8]) Ebenda **8** (1917), 240; **9** (1918), 303.

[9]) Ebenda **7** (1916), 210.

[10]) Ebenda **8** (1917), 109.

[11]) Commerce Reports **1923**, Nr. 20, S. 417.

[12]) Chemist and Druggist **103** (1925), 773.

[13]) Perfum. Record **9** (1918), 241.

[14]) Chemist and Druggist **84** (1914), 304.

[15]) Bull. Dept. Agricult. Trinidad and Tobago **17**, 1, 4; Perfum. Record **9** (1918), 273.

[16]) Bull. Imp. Inst. **12** (1914), 227.

[17]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 69.

[18]) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 177.

[19]) Ebenda **13** (1915), 66.

Terrain muß eventuell dräniert werden; von besonderem Wert ist die Anpflanzung von Windbrechern. Nach 5 Jahren liefert er die erste Ernte, nach 8 bis 10 Jahren ist der Ertrag am größten; er trägt ungefähr 40 Jahre lang. Auf Dominica und St. Lucia findet die Haupternte von Juni oder Juli bis November oder Dezember statt. Die Frucht braucht zu ihrer Entwicklung etwa 6 Monate. Pro acre (40,47 a) beträgt der Ertrag an Früchten rund 24000 lbs. Früchte, die auf Limettsaft, Calciumcitrat und ätherisches Öl verarbeitet werden, läßt man am Baum hängen, bis sie abfallen.

Die gewöhnliche *C. medica* var. *acida* Brandis hat sehr stachelige Äste. Vor einiger Zeit ist durch H. Green eine unbewehrte Limettenart eingeführt worden, die kleinere aber saftreichere Früchte geben soll[1]). Darüber, ob die Öle der beiden Varietäten verschieden sind, scheinen noch keine Beobachtungen vorzuliegen.

Die Limetten werden zum Teil als solche exportiert. Zur Gewinnung des gepreßten Öls dient die sogenannte „Ecuelle à piquer", ein Instrument, das früher in Nizza zur Darstellung von Agrumenölen benutzt wurde; es besteht aus einer mit aufrecht stehenden messingenen Nadeln versehenen Schüssel, die im Grunde in eine Röhre ausläuft. Die durch die Nadeln angerissenen Früchte lassen das Öl auslaufen, das sich in der Röhre ansammelt und von Zeit zu Zeit in einen Behälter entleert wird. Auf Dominica soll sich eine Maschine bewährt haben[2]), die von W. A. D. Allport und T. I. W. C. Davenport erfunden[3]), und deren Konstruktion im Journ. Soc. chem. Ind. **30** (1911), 1138 angedeutet ist. Das weiter unten beschriebene, minderwertige destillierte Limettöl wird durch Destillation der Fruchtschalen, aber auch als Nebenprodukt beim Eindampfen des zur Gewinnung von Citronensäure dienenden Saftes (Lime juice) erhalten.

Statistische Angaben über das westindische Limettöl finden sich auf S. 11.

GEPRESZTES WESTINDISCHES LIMETTÖL.

Eigenschaften. Es ist von goldgelber Farbe und von einem guten Citronenöl durch den Geruch, wenn man von der viel größeren Intensität des Limettöls absieht, kaum zu unterscheiden. d_{15° 0,878 bis 0,901, gewöhnlich zwischen 0,880 und

[1]) Journ. d'Agriculture tropicale **8** (1908), 283. — G. A. Jones, West Indian Bull. **12** (1912), 507.

[2]) Daily Consular and Trade Reports, Washington; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 69. Siehe auch unter Citronenöl S. 21.

[3]) Am. Pat. 1002020.

0,884; α_D + 32 bis + 38°; soweit die bisherigen wenigen Beobachtungen einen Schluß zulassen, drehen die ersten 10 % des Destillats (vgl. unter Citronenöl, S. 64) etwas höher oder um höchstens 4° niedriger als das ursprüngliche Öl; $n_{D20°}$ 1,482 bis 1,486; S. Z. 0,6 bis 6; E. Z. 18 bis 34; Abdampfrückstand 10 bis 18 %; V. Z. des Rückstandes 160 bis 181. Das Öl ist trübe löslich mit geringer blauer Fluorescenz in 4 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols unter Abscheidung wachsartiger Bestandteile. Citralgehalt, mit Phenylhydrazin bestimmt, 6,5 bis 9 %. Tempany und Greenhalgh[1]) fanden nur 2,2 bis 6,6 %, bestimmt nach Burgess (s. Bd. I, S. 742).

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des gepreßten Limettöls ist das Citral. Untersuchungen der Terpene scheinen noch nicht ausgeführt zu sein. In den hochsiedenden Anteilen ist vielleicht Anthranilsäuremethylester[2]) enthalten. Ferner ist in ihnen Bisabolen nachgewiesen worden[3]). Beim Stehen des Öls setzt sich, wie bei allen gepreßten Ölen, ein Bodensatz ab, aus dem sich ein kristallinischer, bei 147,5° schmelzender Körper $C_{11}H_{10}O_4$ gewinnen läßt, der von W. A. Tilden[4]) Limettin genannt wurde, und der, wie E. Schmidt[5]) nachwies, identisch ist mit Citropten, dessen Formel auf S. 49 wiedergegeben ist.

DESTILLIERTES WESTINDISCHES LIMETTÖL.

Eigenschaften. Ganz verschieden von dem gepreßten ist das destillierte Öl, das beim Eindampfen des Saftes als Nebenprodukt gewonnen wird und im Handel unter der Bezeichnung „Oil of limes“ geht. Sein Geruch ist unangenehm, terpentinartig und erinnert nicht mehr an Citral. Vermutlich wird dieser Aldehyd beim Einkochen der sauren Flüssigkeit vollständig zerstört. $d_{15°}$ 0,860 bis 0,870; α_D + 33 bis + 47°; $n_{D20°}$ 1,4702 bis 1,4707. Tempany und Greenhalgh[6]) ermittelten an 3 Mustern destillierten Öls 1,2 bis 2,0 % Citral nach der Sulfitmethode. Dieser

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Tempany und Greenhalgh, *loc. cit.*

[3]) H. E. Burgess und T. H. Page, Journ. chem. Soc. 85 (1904), 414.

[4]) Ebenda 61 (1892), 344. — W. A. Tilden und H. Burrows, Proceed. chem. Soc. 17 (1901), 216.

[5]) Arch. der Pharm. 242 (1904), 288.

[6]) *Loc. cit.*

Citralgehalt ist aber vielleicht nur ein scheinbarer, da das Citral als solches in dem Öl nicht nachgewiesen wurde.

Zusammensetzung. Nach Burgess und Page[1]) enthält das destillierte Limettöl in seinen mittleren Fraktionen l-α-Terpineol (Smp. 35°; Nitrosochlorid, Smp. 105 bis 106°; Nitrolanilid, Smp. 150 bis 151°; Phenylurethan, Smp. 111°; Ketolacton, Smp. 62°; Oxim des Ketolactons, Smp. 77°) und einen zweiten, etwas niedriger siedenden Alkohol, dessen Phenylurethan in Nadeln kristallisiert und bei 132° schmilzt. In den hochsiedenden Anteilen wurde Bisabolen (Limen) aufgefunden (Trichlorhydrat, Smp. 79 bis 80°)[1]).

595. Limettblätteröl.

Schimmel & Co.[2]) haben ein vom Imperial Institute in London erhaltenes Öl untersucht, das auf Dominica aus Limettblättern von *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis destilliert worden war. Es war von blaßgelber Farbe und zeigte im Geruch einige Ähnlichkeit mit dem aus den Fruchtschalen gepreßten Öl, roch aber mehr lemongrasartig. d_{15° 0,8783; α_D + 37° 30′, S. Z. 3,6; E. Z. 23,0; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als 4 Vol. Lösungsmittel trat Opalescenz ein. Mit Bisulfit reagierten 43 % des Öls, die vermutlich nur aus Citral bestanden. Eine genauere Analyse war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Ölmenge nicht möglich.

Ein dem Imperial Institute in London[3]) aus Montserrat übersandtes Muster Limettblätteröl zeigte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,8772, α_D + 38° 17′, V. Z. 27,6, löslich in 90 %igem Alkohol; die verdünnte Lösung (1 : 9) zeigt Opalescenz. 43 % des Öls reagierten mit Bisulfitlösung.

Das Öl der Blätter von *Citrus limetta* enthält nach F. Watts[4]) ein inaktives, bei 176 bis 177° siedendes Terpen, das mit Salzsäuregas ein kristallinisches, bei 49 bis 50° schmelzendes Chlorhydrat gibt und demnach Dipenten ist. Ein von 220 bis 230° siedendes Keton (?) lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure und Pelargonsäure, weshalb es für Methylnonylketon angesehen wird.

[1]) *Loc. cit.* und ebenda 1329.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 65.
[3]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 436.
[4]) Journ. chem. Soc. **49** (1886), 316; Chem. Zentralbl. **1886**, 407, 837.

596. Italienisches Limettöl.[1])

Herkunft und Gewinnung. Die Früchte der südeuropäischen Limette, *Citrus limetta* Risso[2]) (*Citrus limetta vulgaris, Lima dulcis, Lima di Spagna dolce,* Limettier ordinaire), unterscheiden sich von denen der westindischen durch ihren süßen Saft.

Der Limettbaum heißt in Kalabrien *„Arancio"* oder *„Limoncello di Spagna"*, seine Früchte *„Aranci"* oder *„Limi di Spagna"*. Früher wurde die Limettpflanze dort in großer Menge kultiviert, weil auf sie die Bergamotte gepfropft wurde; da aber ihre Wurzeln häufig von der sogenannten Gummikrankheit befallen wurden, so pflegt man die Bergamotten jetzt auf den widerstandsfähigeren Bitterorangenbaum zu pfropfen. Die Früchte des italienischen Limettbaums gleichen im Aussehen den Citronen, nur nähert sich ihre Gestalt etwas der Kugelform; außerdem ist die stark entwickelte Zitze mehr als bei diesen in die Breite gedrückt. Das Öl kann durch Pressung gewonnen werden, bildet aber keinen Handelsartikel, sondern es ist nur gelegentlich einmal hergestellt worden.

Eigenschaften. Das durch Auspressen der Fruchtschalen gewonnene Öl ist von bräunlichgelber Farbe, hat einen stark an Bergamottöl erinnernden Geruch und setzt beim Stehen einen gelben Bodensatz in reichlicher Menge ab. d_{15° 0,872; $\alpha_D + 58^\circ 19'$; V. Z. 75.

Zusammensetzung. Das italienische Limettöl ist ähnlich wie das Bergamottöl zusammengesetzt, nur enthält das Limettöl mehr Limonen und weniger Linalylacetat. Das Limonen ist die rechtsdrehende Modifikation ($\alpha_D + 81^\circ 45'$; d_{15° 0,848) und liefert ein bei 50° schmelzendes Dichlorhydrat[3]) sowie ein Tetrabromid vom Smp. 105°. Von Linalylacetat waren 26,3 % in dem von Gildemeister untersuchten Öl vorhanden (Sdp. 101 bis 103° bei 13 mm; d_{15° 0,898; $\alpha_D - 9^\circ 52'$). Nach dem Verseifen mit Alkali

[1]) E. Gildemeister, Über Limettöl. Arch. der Pharm. **233** (1895), 175.

[2]) Risso et Poiteau, Histoire et culture des Orangers. II. Edition par M. A. Du Breuil. Paris 1872.

[3]) Dasselbe Chlorhydrat erhielt schon S. de Luca (Compt. rend. **51** [1860], 258) aus dem bei 180° siedenden Terpen eines Öls, das als von *Citrus lumia* abstammend bezeichnet wird, aller Wahrscheinlichkeit nach aber italienisches Limettöl gewesen ist. Vgl. Gildemeister, *loc. cit.*

wurde in der Mutterlauge Essigsäure nachgewiesen, während aus dem Öl bei der Fraktionierung l-Linalool (Sdp. 88,3 bis 89,5° bei 13 mm; $d_{15°}$ 0,870; $[\alpha]_D$ — 20°7′) abgeschieden wurde, aus dem durch Oxydation[1]) Citral entstand. Das Linalool ist teils in freiem Zustand, teils als Essigsäureester im Öle vorhanden.

597. Limettblütenöl.

Über die Untersuchung eines aus Messina bezogenen Limettblütenöls berichtet E. J. Parry[2]). Es handelt sich hier wahrscheinlich um das Öl der Blüten von *Citrus limetta* Risso. Es hatte eine grünlichgelbe Farbe und zeigte folgende Konstanten: d 0,870, α_D + 21° 30′. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure konnte dem Öl ein Körper entzogen werden, der nach dem Übersättigen der Salzsäure mit Alkali eine fluorescierende Ätherausschüttelung ergab. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein stark nach Orangenblüten duftendes Öl zurück. Es wurde verseift und die alkalische Lauge angesäuert; dabei schied sich eine bei 135° schmelzende Säure ab. Hieraus schließt nun Parry auf die Anwesenheit von Anthranilsäuremethylester (reine Anthranilsäure schmilzt bei 144 bis 145°).

Aus dem mit Salzsäure ausgeschüttelten Öl wurde eine Fraktion vom Siedepunkt 195 bis 200° erhalten; sie hatte das spezifische Gewicht 0,874 und schien Linalool zu sein.

598. Mandarinenöl.

Oleum Mandarinae. — Essence de Mandarines. — Oil of Mandarins. Oil of Tangerines.

Herkunft. Die Schale der als Mandarine bekannten, wohlschmeckenden Frucht von *Citrus madurensis* Lour. (*C. nobilis* Lour.[3]), *C. reticulata* Blanco) enthält ein sehr angenehm riechendes Öl, das ebenso wie die Öle der andern Agrumenfrüchte durch

[1]) Welcher Verbindung die bei der Oxydation des Öls von H. Vohl (Arch. der Pharm. 124 [1853], 16; Pharm. Zentralbl. 1853, 318) erhaltene „Limettsäure", $C_{11}H_{16}O_6$, ihre Entstehung verdankt, ist ungewiß.

[2]) Chemist and Druggist 56 (1900), 993.

[3]) Nach einigen Autoren ist *C. madurensis* Lour. synonym mit *C. nobilis* Lour., nach andern aber nicht. — Liotta (s. Anm. 2 auf S. 111) nennt als Stammpflanze *Citrus deliciosa* Tenore.

Auspressen gewonnen wird. 1000 Früchte liefern dabei etwa 400 g Öl[1]).

Das Öl des Handels kommt fast ausschließlich aus Italien; demgegenüber kommt die geringe spanische Produktion kaum in Betracht.

Eigenschaften. Mandarinenöl ist eine goldgelbe Flüssigkeit von schwach bläulicher Fluorescenz, die stärker hervortritt, wenn das Öl mit Alkohol verdünnt wird. Der Geruch ist angenehm erfrischend. $d_{15°}$ 0,854 bis 0,859; α_D + 65 bis + 75°[2]), meist nicht unter + 70°; α_D der bei der Destillation zuerst übergehenden 10 % (vgl. unter Citronenöl S. 64) wenig niedriger oder bis 2° höher als α_D des ursprünglichen Öls. Nach E. Bertè und G. Romeo[3]) soll α_D der ersten 50 % des Destillats durchschnittlich 3° höher drehen als das ursprüngliche Öl; $n_{D20°}$ 1,475 bis 1,478; S. Z. bis 2,7; E. Z. 5 bis 11, vereinzelt bis 18,7; E. Z. nach Actlg. 12,5 (1 Bestimmung); Abdampfrückstand 2,4 bis 3,5 %. Mehr oder weniger trübe löslich in 7 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Auch mit 95 %igem Alkohol, wovon etwa 1,5 Vol. erforderlich sind, erhält man nicht immer eine klare Lösung.

Über zwei spanische, gepreßte Mandarinenöle, die aus Carcagente und Sevilla stammten, berichtet D. B. Dorronsoro[4]). Farbe: gelb und rötlich mit starker blauvioletter Fluorescenz; $d_{20°}$ 0,854, 0,8541; $\alpha_{D20°}$ + 73° 4', + 73° 0'; α_D der ersten Hälfte des Destillats + 80° 30', + 74° 50'; α_D des Restes + 66° 10', + 68° 56'; $n_{D20°}$ 1,4775, 1,4753, Abdampfrückstand 7,95 %, 3,88 %; S. Z. 4,15, 2,4; E. Z. 9,97, 9,84; E. Z. nach Actlg. 17,34, 20,3; löslich in 2 Vol. 95 %igen Alkohols, in 14 Vol., 12 Vol. 90 %igen Alkohols.

Von einem in Spanien gepreßten Mandarinenöl hatten Schimmel & Co.[5]) ein Muster erhalten, dessen kleine Menge nur die Bestimmung der nachfolgenden Konstanten ermöglichte: $d_{15°}$ 0,8544, α_D + 83° 22', α_D der ersten 10 % des Destillats + 86° 43', S. Z. 0,6, E. Z. 11,2. Gegenüber den italienischen Produkten fiel die ungewöhnlich hohe Drehung auf, denn bei letzteren übersteigt

[1]) E. Bertè u. S. Gullì, Sull' analisi della essenza di mandarino. Messina 1905; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 27.

[2]) P. Liotta (Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 5 [1923], 104) fand bei Ölen, die von ungenügend gewässerten und kultivierten Bäumen stammten, Drehungen bis + 78° 15'.

[3]) Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 42.

[4]) Siehe Anm. 1 auf S. 95.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 36.

sie nicht 75°, auch drehen bei diesen die ersten 10% des Destillats um höchstens 2° höher als das ursprüngliche Öl.

Ein anderes spanisches Mandarinenöl[1]) verhielt sich ähnlich wie das italienische: $d_{15°}$ 0,8562, α_D + 72° 14', α_D der ersten 10% des Destillats + 75° 10', S. Z. 2,7, E. Z. 7,5, löslich in etwa 8 Volumen 90%igen Alkohols mit geringer Trübung.

Ein in der Provinz Valencia aus unreifen Früchten gepreßtes Öl war von tief olivgrüner Farbe und angenehmem, aber weniger feinem Geruch als das aus reifen Mandarinen erhaltene. Auch in den Konstanten zeigten sich Abweichungen: $d_{15°}$ 0,8665, $n_{D20°}$ 1,47900, S. Z. 0,2, E. Z. 17,3, Abdampfrückstand 8%. Die Drehung des ursprünglichen Öls konnte wegen der dunklen Farbe nicht beobachtet werden, die ersten 10% des Destillats zeigten einen Drehungswinkel von α_D + 55° 12'. In 90%igem Alkohol war das Öl nicht völlig löslich, dagegen löste es sich klar in 0,5 Vol. u. m. 95%igen Alkohols[2]).

Das aus den grünen Schalen der auf den Philippinen „*Naranjita*" genannten Mandarine gepreßte Öl zeigte nach Brooks[3]) die Eigenschaften: $\alpha_{D30°}$ + 90,85°, $n_{D30°}$ 1,4700, E. Z. 8,0, Verdampfungsrückstand 2,25 bis 2,4%. Es enthielt ca. 92% Limonen, ca. 0,3% eines wachsartigen Stearoptens vom Smp. 116 bis 117°, 0,5% einer Säure (vielleicht Butter- oder Caprylsäure), sowie Spuren eines Phenols.

Ein ebendaselbst von H. D. Gibbs und F. Agcaoli[4]) aus den zerriebenen Fruchtschalen und dem Fruchtsaft durch Extraktion mit Petroläther gewonnenes Öl hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8416 bis 0,8620, $\alpha_{D30°}$ + 58,90 bis + 83,39°, $n_{D30°}$ 1,456 bis 1,470, E. Z. 7 bis 13.

DESTILLIERTE MANDARINENÖLE. Die Eigenschaften eines durch Destillation gewonnenen spanischen Mandarinenöls waren: $d_{15°}$ 0,8497, α_D + 79° 40', α_D der ersten 10% des Destillats + 79°, löslich in etwa 6 Vol. 90%igen Alkohols mit geringer Trübung, die bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel verschwand; die Lösung zeigte blaue Fluorescenz[5]).

Die Konstanten mehrerer destillierter japanischer Öle wurden von Schimmel & Co.[6]), wie folgt, bestimmt:

	$d_{15°}$	α_D	α_D der ersten 10% des Destillats	S. Z.	E. Z.	Löslichkeit in 90%igem Alkohol
I.	0,8489	+ 92° 35'	+ 91° 32'	0,3	3,7	5,5 Vol. u. m.
II.	0,8528	+ 73° 36'	+ 66° 10'	0,3	3,6	5,5 „ „ „
III.	0,8541	+ 68° 5'	+ 60° 48'	0,3	4,6	5 „ „ „

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 35.
[2]) Ebenda Oktober **1911**, 39.
[3]) Philippine Journ. of Sc. **6** (1911), A. 345.
[4]) Ebenda **7** (1912), A. 403.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 36.
[6]) Ebenda April **1915**, 22.

Drei unter dem Namen „Mikanöl" eingesandte Muster waren offenbar Mandarinenöle, denn die Mandarine führt in Japan den Namen „*Mikan*"[1]). Sie zeigten ähnliche Konstanten wie die obigen Destillate:

$d_{15°}$ 0,8483;	α_D + 92° 20′;	löslich in	6 Vol. u. m. 90%igen Alkohols
$d_{15°}$ 0,8478;	α_D + 90° 56′;	„ „	6,2 „ „ „ „ „
$d_{15°}$ 0,849;	α_D + 90° 35′;	„ „ ca.	10 „ „ „ „ „

Zwei in Porto Alegre (Brasilien) destillierte Mandarinenöle[2]) hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8515 und 0,8510, α_D + 74° 16′ bei 17° und + 74° 20′ bei 16°. Beide Öle waren durch eine schön blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Die Konstanten von konzentrierten Mandarinenölen sind von G. Romeo[3]) bekanntgegeben.

Terpenfreies Mandarinenöl: $d_{15°}$ 0,930 bis 0,960, $\alpha_{D20°}$ + 10° bis + 21°, löslich in 2 bis 3 Vol. 80%igen Alkohols.

Sesquiterpenfreies Mandarinenöl: $d_{15°}$ 0,9548, $\alpha_{D20°}$ + 7,6°, löslich in 3,6 Vol. 70%igen Alkohols, Aldehydgehalt (als Citral berechnet, nach Romeo bestimmt)[4]) 22,84%, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 30,34%, darunter Methylanthranilsäuremethylester 21,75%.

Zusammensetzung. Die Hauptmenge des Mandarinenöls besteht aus d-Limonen. Die von 175 bis 177° siedende Fraktion (α_D + 76° 45′) gab beim Bromieren in Eisessiglösung ein bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid[5]). Beim Einleiten von Salzsäure in dieselbe Fraktion entstand Dipentendichlorhydrat vom Smp. 49°[6]).

Wird das bei der Destillation bis 177° nicht Übergegangene mit Bisulfitlösung behandelt, so erhält man ein Doppelsalz, aus dem durch Alkali ein Öl abgeschieden wird, das bei der Kondensation mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin eine Naphthocinchoninsäure von nicht konstantem Schmelzpunkt liefert. Der Körper beginnt bei 197° zusammenzusintern, um erst vollständig

---

[1]) J. J. Rein, Japan nach Reisen und Studien, Bd. II. S. 105, Leipzig 1886.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 68.
[3]) Siehe Anm. 1 auf S. 38.
[4]) Siehe bei Citronenöl S. 55.
[5]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. **235** (1897), 583.
[6]) S. de Luca, Compt. rend. **45** (1857), 904.

bei 222° zu schmelzen. Welche Aldehyde dieser Verbindung entsprechen, ist unbekannt.

Der wichtigste Bestandteil des Öls, der sowohl den charakteristischen Geruch bedingt, als auch die Fluorescenz hervorruft, ist der Methylanthranilsäuremethylester, ein Körper, der im Jahre 1900 von H. Walbaum[1]) aufgefunden worden ist.

Aus 5 kg Mandarinenöl wurden durch Ausschütteln mit Schwefelsäure 36 g einer Base erhalten, von der die Hauptmenge von 130 bis 131° (13 mm) destillierte. Ihr spezifisches Gewicht betrug 1,120 bei 15°; in der Kälte erstarrte sie und schmolz bei 18,5 bis 19,5°. Die Verbindung bildet Salze und Doppelsalze und besitzt einen ähnlichen Geruch wie der Anthranilsäuremethylester. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zerfällt sie unter Bildung von Jodmethyl. Durch alkoholisches Kali wird der Ester verseift, und aus der Salzlösung läßt sich mit Essigsäure die Methylanthranilsäure ausfällen.

Diese Säure schmilzt bei 179° und zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160 bis 170° in Kohlensäure und Methylanilin; sie bildet die gleichen Derivate wie die von G. Fortmann[2]) synthetisch dargestellte Methylanthranilsäure, z. B. Nitrosomethylanthranilsäure (Smp. 128°), Acetylmethylanthranilsäure (Smp. 186°) und Benzoylmethylanthranilsäure (Smp. 161°).

Synthetisch kann der Methylester der Methylanthranilsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot CH_3 [1] \\ COOCH_3 [2] \end{cases}$$

dargestellt werden durch Kochen einer methylalkoholischen Lösung der Methylanthranilsäure mit Schwefelsäure und nachfolgende Zerlegung des Estersalzes mit Sodalösung[3]).

Obgleich von dieser Verbindung im Mandarinenöl kaum 1 % vorkommt, so ist sie doch für den Geruch des Öls von großer Bedeutung.

Quantitativ[4]) läßt sich dieser Ester auf dieselbe Weise bestimmen wie der Anthranilsäuremethylester (vgl. Bd. I, S. 682).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **62** (1900), 135.
[2]) Ebenda II. **55** (1897), 123.
[3]) Die Konstanten des synthetischen Esters finden sich in Bd. I, S. 684.
[4]) A. Hesse u. O. Zeitschel, Berl. Berichte **34** (1901), 296; **35** (1902), 2355.

599. Mandarinenblätteröl.

Essence de Petitgrain mandarinier. — Mandarin Petitgrain Oil.

Gewinnung. Mandarinenblätteröl oder Mandarinenpetitgrainöl wird[1]) teils aus den überflüssigen, stark beblätterten Zweigen (gourmands), die man im September und Oktober von den Mandarinenbäumen entfernt, teils aus den zwischen Februar und Mai abgeschnittenen Zweigen und Blättern gewonnen. Im ersteren Falle ist die Ausbeute, die durchschnittlich etwa 0,3% aus frischen Blättern beträgt, höher, im letzteren Falle niedriger, da dann weniger zahlreiche und häufig etwas gelbliche Blätter vorhanden sind. Das Öl scheidet sich in der Vorlage meist in einen spezifisch leichteren und einen schwereren Anteil.

Eigenschaften. Ein von Schimmel & Co.[2]) beschriebenes spanisches, aus Carcagente stammendes Öl war gelblich gefärbt und zeigte eine starke blaue Fluorescenz. $d_{15°}$ 1,0142; $\alpha_D + 7° 46'$; E. Z. 216; löslich in 6 bis 6,5 Vol. 80%igen Alkohols. Die Eigenschaften eines südfranzösischen Öls[3]) waren: $d_{15°}$ 1,005, $\alpha_D + 7° 19'$, V. Z. 159. Ein andres Öl derselben Herkunft[4]) hatte $d_{15°}$ 1,0643; $\alpha_D + 2° 20'$; V. Z. 265.

Das Öl, das E. Charabot[5]) zu seiner Untersuchung (siehe unter Zusammensetzung) benutzte, drehte $+ 6° 40'$; V. Z. 160; Gehalt an Methylanthranilsäuremethylester etwa 50%.

A. Hesse[6]), der in Grasse bei der Destillation aus 250 kg Blättern 618 g leichtes und 159 g schweres Öl erhielt, fand bei dem ersteren: $d_{15°}$ 0,993, $\alpha_D + 5° 42'$ und V. Z. 191. Gehalt an Methylanthranilsäuremethylester 55,7% (genau bestimmt nach der für Anthranilsäuremethylester ausgearbeiteten Methode mit Schwefelsäure und Äther, s. Bd. I, S. 682). Das schwere Öl hatte: $d_{15°}$ 1,033, $\alpha_D + 3° 20'$, V. Z. 238 und enthielt 67,65% Methylanthranilsäuremethylester. Beide Öle erstarrten im Kältegemisch. Aus dem bei der Destillation erhaltenen Wasser wurden noch 80 g eines Öls gewonnen, das über 80% des Esters enthielt.

[1]) Vgl. E. Maunier, Les Parfums de France 5 (1927), 37.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 88.
[3]) Ebenda April **1902**, 81.
[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils, Oktober **1910**, 42.
[5]) Compt. rend. **135** (1902), 580.
[6]) Chem. Zeitschr. **2** (1903), 497.

Der Gehalt des Gesamtöls an Methylanthranilsäuremethylester berechnete sich auf 65%. Außerdem wurden in diesem Blätteröl noch geringe Mengen andrer Ester sowie eine nicht verseifbare, nikotinartig riechende Base gefunden.

Ein französisches Handelsöl, das ein Gemisch der bei der Destillation übergehenden leichteren und schwereren Anteile darstellte, hatte nach Maunier[1]) folgende Konstanten: d 1,0099, $\alpha_D + 6° 30'$, löslich in 20 Vol. 75%igen und in 9 Vol. 80%igen Alkohols, V.Z. 203,7, Estergehalt (Methylanthranilsäuremethylester) 70,94%.

Ein aus Algier stammendes Muster[2]) wies folgende Konstanten auf: $d_{15°}$ 1,0443, $\alpha_D + 5° 42'$, $n_{D20°}$ 1,54699, Erstp. + 5,2° (auf + 3° unterkühlt), löslich in 5,3 Volumen und mehr 80%igen Alkohols, S. Z. 0, E. Z. 246,4. Etwas leichter, esterärmer und schlechter löslich war eine andere Probe unbekannter Herkunft: $d_{15°}$ 0,9878, $\alpha_D + 8° 3'$, $n_{D20°}$ 1,52552, Erstp. — 3,6° (auf — 5° unterkühlt), löslich in etwa 10 Volumen 80%igen Akohols und in 1 Volumen und mehr 90%igen Alkohols, S. Z. 0, E. Z. 186,7. Besonders bei diesem Öl machte sich auch ein narkotischer Nebengeruch unangenehm bemerkbar.

Bei beiden Ölen waren die alkoholischen Lösungen prachtvoll blau gefärbt, veranlaßt durch Methylanthranilsäuremethylester, der die Hauptmenge des vorhandenen Esters ausmachte. Eine quantitative Bestimmung nach Hesse und Zeitschel[3]) ergab bei dem ersten Öl 69,5% und bei dem zweiten 50,7% Methylanthranilsäuremethylester, während sich aus den oben angeführten Esterzahlen 72,6 und 56,2% berechnen würden. Die isolierte Methylanthranilsäure schmolz im einen Fall bei 178 bis 179°, im andern bei 176°.

Algerische Mandarinenblätteröle hatten nach Y. R. Naves[4]) folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9826 bis 1,0140, $\alpha_D + 4° 10'$ bis $+ 13° 8'$, löslich in 8 bis 18 Vol. 80%igen Alkohols (Trübung beim Verdünnen) und in 3 bis 5 Vol. und mehr 85%igen Alkohols, S. Z. 0,52 bis 1,12, E. Z. 170,8 bis 211,4, Ester (berechnet als Methylanthranilsäuremethylester) 50,3 bis 62,3%, (nach der

---

[1]) Les Parfums de France 5 (1927) 37.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1929, 63.

[3]) S. Bd. I, S. 682.

[4]) Les Parfums de France 7 (1929), 279.

Methode von Hesse) 59,8 bis 63 %, (durch Absorption mit 25%iger Schwefelsäure bestimmt) 49 bis 63,2 %.

M. A. Albricci[1]) fand für kalabrisches Mandarinenpetitgrainöl: $d_{15°}$ 0,9775; $\alpha_D + 12°$; V. Z. 179,2; Gehalt an Methylanthranilsäuremethylester 58,9 %.

Stark abweichende Eigenschaften wiesen zwei aus Spanien eingesandte Proben von Mandarinen-Petitgrainöl auf, die aus unreifen Früchten gewonnen worden waren[2]). Die erste bildete eine blaßgelbliche, bläulich fluoreszierende Flüssigkeit von verhältnismäßig schwachem, etwas neroliartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,8615; $\alpha_D + 57° 27'$; $n_{D20°}$ 1,47867; S.Z. 1,5; E.Z. 11,2; löslich in 5 Volumen und mehr 90%igen Alkohols. Ein weiteres, aus derselben Quelle stammendes Muster verhielt sich ähnlich: $d_{15°}$ 0,8585, $\alpha_D + 58° 57'$ $n_{D20°}$ 1,47662, S. Z. 0,7, E. Z. 8,4, löslich in 5,5 Volumen und mehr 90%igen Alkohols.

Aus den Blättern der japanischen Mandarine *(Unshiu)* wurde in Suchum (Kaukasus) mit 0,14% Ausbeute ein ätherisches Öl gewonnen, das nach B. N. Rutowski und I.W. Winogradowa[3]) folgende Konstanten hatte: $d_{20°}^{20°}$ 0,8822, $\alpha_D - 1,97°$, $n_{D20°}$ 1,4877, löslich in 3,5 Vol. 90%igen Alkohols, S. Z. 3,26, E. Z. 9,8, E. Z. nach Actlg. 29,15. Nach der Rektifikation mit Wasserdampf war $\alpha_D + 4,84°$ (!). In dem Öle wurden α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 99 bis 100°) und p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. ?) nachgewiesen.

Zusammensetzung. Wie E. Charabot[4]) gefunden hat, besteht das Mandarinenblätteröl hauptsächlich aus Methylanthranilsäuremethylester[5]). Die Isolierung und der Nachweis des Esters erfolgte nach der von H. Walbaum bei seiner Unter-

[1]) Parfum. moderne **10** (1926), 252; Chem. Zentralbl. **1927**, I. 655.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1925**, 50.

[3]) Riechstoffindustrie **1926**, 189.

[4]) Compt. rend. **135** (1902), 580.

[5]) E. Charabot und G. Laloue (Compt. rend. **137** [1903], 996. — Bull. Soc. chim. III. **31** [1904], 195) haben die Entstehung des ätherischen Öls, insbesondere des Methylanthranilsäuremethylesters, in den Blättern und Stielen des Mandarinenbaumes studiert. Es ergab sich, daß die Bildung des ätherischen Öls in den Blättern am lebhaftesten vor sich geht, solange sie noch jung sind, und zwar sind die Blätter reicher an Öl als die Stiele. In einem späteren Stadium vermindert sich in den Blättern der Gehalt an den außer dem Methylanthranilsäureester darin vorhandenen Terpenverbindungen. Dagegen ver-

suchung des Mandarinenöls angewandten Methode. Der Schmelzpunkt des Esters lag bei 19°. Durch die Elementaranalyse und die bei der Verseifung auftretende Säure vom Schmelzpunkt 179°, die alle Eigenschaften der Methylanthranilsäure zeigte, wurde die Verbindung als Methylanthranilsäuremethylester erkannt.

Ein von Naves[1]) untersuchtes algerisches Öl ($d_{15°}$ 1,003; $\alpha_{D21°}$ + 8° 33′; $n_{D20°}$ 1,5293; löslich in 18 Vol. 80%igen Alkohols, leichte Trübung beim Verdünnen, und in 2 Vol. und mehr 85%igen Alkohols; S. Z. 0,84; E. Z. 195,05) hatte etwa folgende Zusammensetzung: 1% Methylanthranilat (bestimmt nach Erdmann und Scott), 56% Methylanthranilsäuremethylester (bestimmt mit 25%iger Schwefelsäure), 42% Terpene, und zwar α-Pinen (Semicarbazon der Pinonsäure, Smp. 201 bis 202°), Camphen (?), Limonen und Dipenten (Tetrabromide, Smp. 104 bzw. 124°), p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155°), 2% Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$, davon ein Drittel verestert, und zwar Linalool (?) und Geraniol (Silbersalz der Phthalestersäure, Smp. 133°), Spuren von Sesquiterpenen.

600. Pompelmusöl.

Die als Pompelmus, Shaddock, Grape fruit, Pumelo oder Pomelo[2]) bekannte, bis 6 kg schwere Frucht von *Citrus decumana* L. enthält in ihrer Schale eine geringe Menge ätherisches Öl, das durch Auspressen oder Destillation gewonnen werden kann.

Ein aus Früchten, die aus Orlando in Florida stammten, gepreßtes Öl[3]) besaß einen außerordentlich angenehmen, an bittere Pomeranzen erinnernden Geruch, das spez. Gewicht $d_{15°}$ 0,860 und das Drehungsvermögen α_D + 94° 30′.

Durch Destillation mit Wasserdampf unter Minderdruck hat H. P. Zoller[4]) zwei Öle aus Schalen der Kulturvarietäten „Indian

mehrt sich der Gehalt an Terpenen in den Stielen. Es scheinen sich überhaupt während der Vegetation die in Wasser löslichen Bestandteile (Methylanthranilsäureester) in den Blättern anzureichern, während das Gegenteil in den Stielen stattfindet.

[1]) Les Parfums de France 7 (1929), 279.

[2]) Über die Herkunft und Bedeutung der verschiedenen Bezeichnungen vgl. die in Anm. 4) angeführte Abhandlung: Zoller, Einige Bestandteile des amerikanischen Pumpelmus, *Citrus decumana;* Bericht von Schimmel & Co. 1919, 44.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 27.

[4]) Journ. ind. eng. Chemistry 10 (1918), 364.

River", „De Soto" und „Excelsior" gewonnen, die stark nach Citral rochen: $d_{20°}$ 0,845 und 0,860; $\alpha_{D20°}$ + 72,5° und + 78,5°; $n_{D20°}$ 1,4750 und 1,4783.

In den Anteilen vom Sdp. 48 bis 52° und 52 bis 70° (12 mm) konnte α-Pinen nachgewiesen werden (Nitrosochlorid, Smp. 102 bis 103°; Hydrochlorid, Smp. 132°). In der Fraktion vom Sdp. 52 bis 70° (12 mm) war auch d-Limonen vorhanden (Sdp. 175°; $\alpha_{D20°}$ + 38°; Tetrabromid, Smp. 104°).

Die Fraktion vom Sdp. 70 bis 85° (12 mm) enthielt außer Spuren Limonen Linalool; die Charakterisierung des Linalools geschah durch Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure, wobei sich Terpinhydrat (Smp. 116°) bildete. Die Oxydation zu Citral wäre in diesem Fall nicht angebracht gewesen, weil die Fraktion citralhaltig war.

In den Fraktionen vom Sdp. 85 bis 115° (12 mm) wies Zoller Citral nach (Semicarbazon, Smp. 165°).

Da die Fraktion vom Sdp. 100 bis 115° (12 mm), dem Siedepunkt nach zu urteilen, kein Linalool enthalten konnte, beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure aber Terpinhydrat (Smp. 116°) bildete, nahm Zoller in ihr die Anwesenheit von Geraniol an. Vermutlich enthält das Öl auch Linalyl- und Geranylacetat.

Aus den Schalen eines in Ha-Giang (Tongkin) gewachsenen Pompelmusbaumes erhielt Gardies durch Destillation ein Öl, das nach J. Gattefossé[1]) folgende Konstanten hatte: $d_{15°}$ 0,853, α + 97°, $n_{D20°}$ 1,4742, S. Z. 0, E. Z. 13,62, Estergehalt 4,83%, E. Z. nach Actlg. 44,23, Gehalt an freiem Alkohol 8,61%, Citralgehalt (Sulfitmethode) 26%, löslich in 1 Vol. 87%igen Alkohols.

In der Dichte und im Drehungsvermögen ähnelte das Öl somit dem oben erwähnten, aus Orlando in Florida stammenden gepreßten Öl.

POMPELMUSBLÄTTERÖL. Von dem Pompelmusbaum gibt es auf den Philippinen mehrere Varietäten, eine mit großen Blättern, die fast keine Öldrüsen enthalten, und eine mit kleinen Blättern, aus denen B. T. Brooks[2]) in einer Ausbeute von 1,7% ein angenehm riechendes Öl destilliert hat von den Eigenschaften: $d_{30°}^{30°}$ 0,8700, $\alpha_{D30°}$ 22,90° (+?), $n_{D30°}$ 1,4644, E. Z. 10, löslich in

[1]) Parfum. moderne 15 (1922), 90.
[2]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A. 349.

70%igem Alkohol. Es enthält 25% Dipenten (Smp. des Tetrabromids 120°), 15% Linalool (gekennzeichnet durch den Siedepunkt und die Oxydation zu Citral) und 1% eines mit Bisulfit reagierenden, nach Citral riechenden Aldehyds.

601. Orangenblüten- oder Neroliöl.

Oleum Florum Aurantii. — Essence de Néroli. — Oil of Neroli.

Herkunft und Gewinnung. Orangenblütenöl wird aus den frischen Blüten der bitteren Orange, *Citrus bigaradia* Risso (*C. aurantium* L., subspec. *amara* L.), gewonnen, und zwar hauptsächlich in Südfrankreich im Département des Alpes-Maritimes. Durch größere Anpflanzungen sind bemerkenswert zunächst die nahe der Küste gelegenen Orte: Cannes, Le Cannet, Vallauris und Golfe Jouan, Antibes sowie die mehr am Fuß der Seealpen gelagerten Ortschaften Biot, Cagnes, La Colle, La Gaude, Gattières, St. Jeannet, Vence, Tourettes, Gorges du Loup und Le Bar, ferner St. Laurent-du-Var, St. Paul, Mouans Sartoux und Mougins.

Die Haupternte der Blüten dauert von Anfang Mai bis in den Juni und bringt in guten Jahren 2,5 bis 3 Millionen kg. Weit geringere Mengen liefern die Herbstblüten[1]), deren Ertrag sich beispielsweise 1909 auf 270000 kg bezifferte. Die Blüten werden von Frauen, die auf Leitern stehen, gepflückt. Jede einzelne Blüte wird mit den Fingernägeln abgekniffen und dann auf die unter den Bäumen ausgebreiteten Tücher fallen gelassen. Nur Blüten, die sich eben zu öffnen beginnen, dürfen gepflückt werden, dabei muß jedes Beschädigen der Knospen peinlich vermieden werden[2]). Die Besitzer der Gärten haben sich, um angemessene

[1]) Einzelheiten über Ausbeuten siehe Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 42; Oktober 1902, 58; Oktober 1903, 52. — P. Jeancard u. C. Satie, Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 605 und 29 (1903), 992.

[2]) In diesem Fall liefert die Destillation normale Ausbeuten an Wasser und Öl von guter Qualität. Destilliert man die geschlossenen Blüten, so erhält man ein stark parfümiertes Wasser von sehr bitterm Geschmack und sehr wenig Neroliöl von sehr guter Beschaffenheit. Bei ganz geöffneten Blüten ist die Aufbewahrung und der Transport sehr schwierig. Die Destillation, die sofort erfolgen muß, gibt ein weniger bitteres Wasser und ein mehr Anthranilat enthaltendes Neroliöl. Am wichtigsten ist, daß man bei Sonnenschein gepflückte, gut getrocknete, tau- und wasserfreie Blüten der Destillation unterwirft. — Nach freundlicher Mitteilung des Herrn F. Chauvet in Cannes.

Preise für ihre Blüten zu erzielen, vor einiger Zeit zu einem Syndikat (Société coopérative de production des propriétaires d'orangers des Alpes-Maritimes „Nerolium") zusammengeschlossen, das die nicht verkauften Blüten selbst verarbeitet. Die meisten Blüten werden destilliert, und dabei wird nur das sich direkt in der Vorlage abscheidende Öl gewonnen. Das Wasser wird nicht kohobiert, sondern als Orangenblütenwasser *(Aqua florum Aurantii; aqua Naphae)* verkauft, und zwar wird von 1 kg Blüten 1 kg Wasser erhalten. Die so erzielte Ölausbeute schwankt zwischen 0,086 und 0,0148 %. Etwa ein Drittel des gesamten Öls geht ins Wasser. Bei der Destillation frischer Orangenblüten, die zum Versand teils mit Salz, teils mit Seewasser konserviert waren, erhielten Schimmel & Co.[1]) annähernd 0,1 % Öl.

Die in Südfrankreich gebräuchlichen Blasen haben einen Inhalt von 600 bis 800 Litern; in jede werden 300 bis 350 kg Blüten und 400 bis 450 Liter Wasser (1 1/3 der Blüten) getan. Die Destillation dauert 2 1/2 bis 3 Stunden, anfangs mit 1/2, später mit 1 Atmosphäre Überdruck, und zum Schluß geht man auf 1 3/4 bis 2 Atmosphären[2]).

Weitere Gewinnungsweisen des Riechstoffs der Orangenblüten sind die Maceration[3]), die jedoch nur in geringem Umfang ausgeübt wird, und die Extraktion[4]) mit flüchtigen Lösungsmitteln, die in neuerer Zeit mehr aufkommt, da durch sie ein Produkt erzielt wird, das den Blumengeruch am besten wiedergibt. A. Hesse und O. Zeitschel[5]) haben Orangenblüten mit Petroläther extrahiert, das erhaltene Extrakt mit Alkohol verrieben und die alkoholische Lösung durch Ausfrieren von dem noch gelösten Pflanzenwachs getrennt. Das nach Verdampfen des Alkohols im Vakuum zurückbleibende Öl wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillationswasser mit Äther extrahiert. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Öl wurde dem durch Wasserdampfdestillation erhaltenen hinzugefügt. Auf diese Weise gewannen sie aus 1000 kg Orangenblüten 806 g

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 26 und Oktober 1894, 40.
[2]) L. Mazuyer, Journ. Parfum. et Savonn. 21 (1908), 134.
[3]) Vgl. Bd. I, S. 290.
[4]) Vgl. Bd. I, S. 267.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 512.

ätherisches Orangenblüten-Extraktöl. (Die Konstanten dieses Öls siehe unter „Eigenschaften".)

Die Extraktmenge, die man bei der Behandlung der Blüten mit Petroläther erhält, ist nach Versuchen von Roure-Bertrand Fils[1]) bei den Frühjahrsblüten größer als bei den Herbstblüten. Sie betrug 0,2272 % bei ersteren gegen 0,1795 % bei letzteren.

Hesse und Zeitschel[2]) haben durch vergleichende Versuche ermittelt, welches von den in Betracht kommenden Verfahren das rationellste ist, um den Riechstoff der Orangenblüte zu gewinnen. Sie kamen zu dem Schluß, daß die Destillation die ergiebigste Methode ist. Dann folgt die Extraktion, die aber nur die Hälfte, darauf die Maceration, die nur $^1/_3$ des durch Destillation gewonnenen Öls liefert. Ganz unrationell ist die Enfleurage, durch die sogar nur $^1/_{15}$ erhalten wird.

Der Einfluß des Wetters auf die Ausbeute und die Eigenschaften des Öls ist von Jeancard und Satie[3]) sowie von J. Gras[4]) studiert worden.

Über die Bildung und Entwicklung des ätherischen Öls in den einzelnen Teilen des Orangenbaumes haben E. Charabot und G. Laloue[5]) eingehende Untersuchungen angestellt.

Obwohl der bittere Orangenbaum besonders in den Mittelmeerländern weit verbreitet ist, werden seine Blüten außerhalb Südfrankreichs selten zur Destillation benutzt. In den letzten Jahren ist die alte Neroli-Industrie in Messina, Reggio Calabria und Catania nach C. Rodanò[6]) mit Hilfe staatlicher Unterstützung wieder aufgelebt. Die Jahresernte beträgt etwa 100 t Blüten, woraus ein Öl gewonnen wird, das bis jetzt aber die Qualität des französischen Produktes nicht erreicht hat. Dies nimmt nicht wunder, wenn man bedenkt, daß nach Romeo viele Destillateure Gemische von Petitgrainöl, Bergamottöl, Linalool,

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 48. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 1101.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **64** (1901), 245.

[3]) Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 605; **25** (1901), 934; **29** (1903), 992.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 42; Oktober **1905**, 51.

[5]) Compt. rend. **138** (1904), 1229, 1513. — Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 884, 937.

[6]) Industria e Commercio dei Derivati Agrumari. Milano **1930**, S. 127. — Vgl. auch W. Niemz, Deutsche Parf.-Ztg. **7** (1921), 161. — Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 48; **1924**, 36.

Methylanthranilat usw. zusammen mit den Blüten destillieren und das Destillat als Neroliöl auf den Markt bringen. Die an der Riviera di Levante[1]) gewonnene Menge Öl ist noch zu klein, um im Handel eine Rolle zu spielen. Neuerdings wird in steigendem Maße spanisches Öl angeboten, ferner syrisches, algerisches und tunesisches[2]). Derartige, sowie einige Öle andern Ursprungs sind unter „Eigenschaften" aufgeführt worden.

Eigenschaften. Das Neroliöl des Handels, d. h. das bei gleichzeitiger Gewinnung von Orangenblütenwasser erhaltene Öl, ist eine gelbliche, am Licht braunrot werdende, schwach fluorescierende Flüssigkeit von intensivem, höchst angenehmem Geruch nach Orangenblüten und bitterlichem, aromatischem Geschmack. d_{15° 0,870 bis 0,881; α_D + 1° 30′ bis + 12°, in der Regel nicht über + 7°[3]); n_{D20° 1,468 bis 1,474; S. Z. bis 1,8; E. Z. 19 bis 69; Gehalt an Anthranilsäuremethylester 0,45 bis 1,1 %. (Über die Ausführung der Bestimmung[4]) siehe Bd. I, S. 682.)

Löslich ist das Öl in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Bei weiterem Alkoholzusatz wird die Flüssigkeit trübe, und beim Stehen sammeln sich aus Paraffin bestehende Kristallflitterchen an der Oberfläche an. Die alkoholische Lösung des Neroliöls zeichnet sich durch eine prachtvoll violettblaue Fluorescenz aus, die besonders schön sichtbar wird, wenn man etwas Alkohol auf das Öl schichtet. Bei starker Abkühlung wird das Öl durch

---

[1]) L. Amoretti, Profumi italici **3** (1925), 346.

[2]) Oil, Paint and Drug Reporter **86** (1914), Nr. 4, S. 36.

[3]) Roure-Bertrand Fils (Berichte April **1910**, 48) machen darauf aufmerksam, daß für Neroli-Extraktöle Linksdrehung charakteristisch ist, während durch Destillation der Orangenblüten mit Wasserdampf rechtsdrehende Öle erhalten werden. Dies Verfahren hat also eine Umkehrung der Drehungsrichtung zur Folge, wenigstens wenn man bei Atmosphärendruck arbeitet, denn bei einer unter vermindertem Druck vorgenommenen Wasserdampfdestillation erhielt die genannte Firma ebenfalls ein linksdrehendes Öl (α_D — 2° 30′), das übrigens auch im Geruch den Extraktölen sehr ähnlich war. An einem auf dem gewöhnlichen Wege durch Destillation mit Wasserdampf hergestellten Öl aus im Herbst 1909 gepflückten Blüten wurde eine Rechtsdrehung von + 9° 8′ festgestellt, die höchste bis dahin bei französischen Neroliölen beobachtete Drehung.

[4]) G. Laloue (Bull. Soc. chim. IV. **7** [1910], 1101) schlägt vor, das Öl zur Schonung der übrigen Bestandteile statt mit 2 bis 3 Vol. mit 6 Vol. Äther zu verdünnen, die Fällung bei — 4° vorzunehmen und das Filtrat mit Eiswasser zu kühlen.

Paraffinausscheidung undurchsichtig oder erstarrt unter Umständen sogar zu einer butterartigen Masse.

Um die Eigenschaften zweifellos echter Öle kennen zu lernen, wurden von der Firma Schimmel & Co.[1]) frische Orangenblüten, die zum Transport teils mit Salz, teils mit Seewasser konserviert waren, destilliert und dabei annähernd 0,1 % Öl von den folgenden Konstanten erhalten:

Nr.	$d_{15°}$	α_D	V. Z.	Verhalten im Kältegemisch
1	0,887	inaktiv	41	Butterartig erstarrend.
2	0,881	—	36	Dickflüssig, jedoch nicht fest werdend.
3	0,876	$-0°52'$	21	
4	0,872	$-0°40'$	21	

Das Drehungsvermögen von Nr. 2 konnte wegen der dunklen Farbe nicht bestimmt werden. Nr. 3 und 4 sind Destillate derselben Blütensendung. Nr. 4 besteht nur aus dem Öl, das sich bei der Destillation direkt in der Vorlage abschied.

Eigenschaften des Orangenblütenwasseröls. Das durch Aussalzen und Ausäthern des Orangenblütenwassers erhaltene Öl hat folgende Eigenschaften[2]): $d_{15°}$ 0,945 bis 0,968; $\alpha_D + 1°47'$ bis $+2°30'$; V. Z. 49 bis 100. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 11,6 bis 16 %.

Eigenschaften des Orangenblütenwassers *(Aqua florum aurantii, Aqua naphae).* Nach A. Kling und D. Florentin[3]) kommt für die Beurteilung von Orangenblütenwasser in erster Linie die organoleptische Prüfung des Ätherauszuges in Betracht. Ferner zeichnet sich ein gutes Orangenblütenwasser durch folgende Eigenschaften aus: 1. Der Ätherauszug beträgt 0,025 bis 0,035 %. 2. Der Säuregehalt beläuft sich durchschnittlich auf 0,05 % (als Essigsäure berechnet; Phenolphthalein als Indikator). 3. Die Indolreaktion ist allermeist positiv. 4. Methylanthranilat ist zu 0,02 bis 0,05 % vorhanden.

Zur Unterscheidung des natürlichen Orangenblütenwassers von künstlichen, mit Methylanthranilat hergestellten Produkten hatte Bonis[4]) eine Farbreaktion mittelst Nitroprussidnatrium- und Zinksulfatlösung vorgeschlagen,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1891**, 26 und Oktober **1894**, 40.

[2]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. **64** (1901), 250, 258; **66** (1902), 506.

[3]) Ann. des Falsifications **18** (1925), 22; Journ. de Pharm. et Chim. VIII. 4 (1926), 265.

[4]) Ann. des Falsifications **16** (1923), 260; Chem. Zentralbl. **1924**, I. 518.

die aber nach Beobachtungen von Schimmel & Co.[1]) auf recht schwachen Füßen steht.

Auch Kling und Florentin kamen auf Grund eigener Untersuchungen zu dem Schluß, daß es keine absolut spezifische Reaktion gibt, die den Reinheitsgrad von Orangenblütenwasser zu kontrollieren und Verfälschungen nachzuweisen erlaubt.

Über die durch eine Mikrobe verursachte Grünfärbung des Orangenblütenwassers s. R. Guyot, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **13** (1916), 37; **15** (1917), 12.

Eigenschaften des Extrakts. Essence concrète fleurs d'Oranger des Handels ist von weicher, salbenartiger Konsistenz und dunkelbrauner Farbe. V. Z., an 10 verschiedenen Mustern bestimmt, 85,2 bis 106,4, im Durchschnitt 97,07. Hyperessence fleurs d'Oranger hatte im Durchschnitt S. Z. 16,4, E. Z. 82,6[2]).

Eigenschaften des Extraktöls. Extrahiert man Orangenblüten mit Petroläther, destilliert das Öl aus dem Extrakt mit Wasserdampf ab, salzt und äthert das Destillationswasser aus und mischt das nach dem Abdunsten des Äthers zurückbleibende Öl mit dem bei der Destillation direkt in der Vorlage abgeschiedenen, so erhält man ein Misch- oder Gesamtöl von folgenden Eigenschaften[3]): d_{15° 0,889 bis 0,929, α_D — 0° 48′ bis — 4° 6′, V. Z. 55 bis 118, Gehalt an Anthranilsäuremethylester 2,7 bis 15 %.

Eigenschaften des Enfleurageöls. d_{15° 0,909; α_D + 8° 34′; V. Z. 58,2. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 5,2 %[3]).

Eigenschaften des Pomadeöls. d_{15° 0,913; α_D — 5°; V. Z. 78,1; Gehalt an Anthranilsäuremethylester 9,2 %[4]).

Eigenschaften von nicht in Südfrankreich hergestellten Neroliölen. Obwohl nicht einzusehen ist, weshalb nicht auch in andern Gegenden einwandfreie Neroliöle gewonnen werden könnten, so scheinen, wie aus den Eigenschaften der nachstehend aufgeführten Öle hervorgeht, tatsächlich Produkte, die mit den südfranzösischen in Wettbewerb treten könnten, nur selten hergestellt zu werden. Dies ist wohl hauptsächlich auf die nicht genügende Sorgfalt bei der Auswahl des Destillations-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 63.

[2]) Walbaum u. Rosenthal, Jubiläums-Bericht der Schimmel & Co. A.-G., **1929**, 194.

[3]) Hesse und Zeitschel, *loc. cit.* **64** (1901), 250; **66** (1902), 513. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 54. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 48. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 1101.

[4]) Hesse und Zeitschel, *loc. cit.* **64** (1901), 250.

materials zurückzuführen. Werden statt der Blüten Blütenknospen oder gar Zweige, Blätter und unreife Früchte mit verwendet, so erhält man Öle, die sich mehr oder weniger dem Petitgrainöl nähern.

Die folgenden Öle sind, wenn nichts anderes dabei bemerkt ist, im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Die hinter der Herkunftsbezeichnung eingeklammerte Zahl bezeichnet die Anzahl der untersuchten Öle.

SPANIEN.

d_{15° 0,869 bis 0,885; α_D + 9° 30′ bis + 29°, sehr selten über + 15°; n_{D20° 1,470 bis 1,474, S. Z. 0,3 bis 2,0; E. Z. 18 bis 47. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 0,45 bis 0,5 %[1]). Löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz alsbald Opalescenz bis Trübung (Paraffin).

Zwei echte von Dorronsoro[2]) untersuchte Orangenblütenöle aus Sevilla („Neroli Bigarade extra" und „Neroli Bigarade pétalo") hatten folgende Konstanten: d_{15° 0,8798 und 0,8686, α_{D15° + 12° 4′ und + 12° 12′, n_{D15° 1,4739 und 1,4760, löslich in 1 Vol. und in 1,4 Vol. 90 %igen Alkohols, mit mehr und mit 4 Vol. Trübung, S. Z. 0,3 und 2,22, E. Z. 42,31 und 31,82 (entsprechend einem Gehalt von 14,81 % und 11,13 % Linalylacetat), E. Z. nach Actlg. 131,12 und 117,0 (entsprechend einem Gehalt von 37,75 % und 33,78 % Gesamtalkohol und 25,84 % und 25,02 % freiem Alkohol).

ITALIEN.

d_{15° 0,860 bis 0,924; α_D + 2° 54′ bis + 56° 30′; n_{D20° 1,468 bis 1,474; S. Z. 0,3 bis 1,6; E. Z. 6 bis 127. Gehalt an Anthranilsäuremethylester (1 Bestimm.) 0,22 %. Löslichkeit wie die der spanischen Öle.

Nach L. Amoretti[3]) gewinnt man an der Riviera di Levante jährlich etwa 20 kg Neroliöl, und zwar durch Destillation (Wasserdestillation). Ein Teil der Neroliblüten wird von der italienischen Riviera auch nach Grasse ausgeführt, wo man das Öl durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (aber auch nach dem Destillationsverfahren) herstellt. Die Ausbeute des in Italien gewonnenen Öls schwankt zwischen 0,071 und 0,125 %. — Ein authentisches, von Amoretti untersuchtes italienisches Neroliöl hatte

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81.
[2]) S. Anm. 1 auf S. 95.
[3]) Profumi italici **3** (1925), 346.

folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8794, $\alpha + 4,7°$, $n_{D20°}$ 1,4734, löslich in 1 Vol. 85 %igen Alkohols bei 10°, Ester 19,3 %, Gesamtalkohol 53,8 % (durch Formylieren bestimmt)[1]. — Nach dem Verfasser kommen häufig unter der Bezeichnung „Destillate von der Riviera" verfälschte Neroliöle in den Handel.

ALGERIEN.

$d_{15°}$ 0,8723 bis 0,8768; $\alpha_D + 5°42'$ bis $+ 6°6'$; V. Z. 72 bis 91[2]).

SYRIEN (1).

$d_{15°}$ 0,8758; $\alpha_D + 1°6'$; V. Z. 51,5[3]).

TUNIS (1).

$d_{15°}$ 0,8769; $\alpha_D + 20°25'$; $n_{D20°}$ 1,47279; S. Z. 0,3; E. Z. 43,9; löslich in 1,1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung stark opalisierend.

VENEZUELA (2).

$d_{15°}$ 0,884 bis 0,887; $\alpha_D - 0°55'$ bis $- 1°54'$; $n_{D20°}$ 1,463 bis 1,465; S. Z. 1,3 bis 1,9; E. Z. 96 bis 102.

PARAGUAY (2).

$d_{15°}$ 0,8803 bis 0,9076; $\alpha_D + 0°25'$ bis $+ 5°10'$; $n_{D20°}$ 1,46727 (1 Beobachtung); S. Z. 0 bis 6,0; E. Z. 72,5 bis 75,6; löslich in 0,9 Vol. 80 %igen Alkohols; nach einiger Zeit Paraffinabscheidung.

MAYOTTE (1).

$d_{15°}$ 0,8562; $\alpha_D + 46°2'$; $n_{D20°}$ 1,4705; E. Z. 4,6.

Zusammensetzung. Das Neroliöl bietet für den Riechstoffchemiker deshalb ein besonderes Interesse, weil bei ihm zum ersten Mal ein stickstoffhaltiger Körper von ganz hervorragendem Wohlgeruch in einem ätherischen Öl nachgewiesen worden ist. Der hohe Wert dieses für die feinere Parfümerie unentbehrlichen Öls hat in neuerer Zeit mehrfach zur wissenschaftlichen Untersuchung angeregt, als deren Ergebnis eine große Anzahl

---

[1]) Die Methode wird nicht genauer angegeben.

[2]) A. Chapus, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **30** (1909), 484. Das Destillationsmaterial bestand größtenteils aus Blütenknospen. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 73.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 26.

verschiedener Körper festgestellt worden sind. Die nachfolgende Zusammenstellung der Bestandteile bezieht sich auf das auf gewöhnliche Weise mit Wasserdampf gewonnene Neroliöl.

l-α-Pinen. (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°[1])).

l-Camphen. Bei der Behandlung der Fraktion vom Sdp. 168 bis 170° mit Eisessig-Schwefelsäure erhielten H. Walbaum und O. Hüthig[1]) Isoborneol, das aber statt bei 212°, schon bei 195° schmolz. Auch A. Hesse und O. Zeitschel[2]) gelang es nicht, den Schmelzpunkt des durch den Phthalsäureester gereinigten Isoborneols über 200° hinauszubringen.

Dipenten ist in der von 175 bis 179° (α_D — 1° 6′) siedenden Fraktion durch das Tetrabromid (Smp. 125°[1])) nachgewiesen worden. Früher haben F. Tiemann und F. W. Semmler[3]) aus dem bei 75° (15 mm) siedenden Anteil ein bei 105° schmelzendes Tetrabromid erhalten und schlossen hieraus auf Limonen. Da sie die Drehung der Fraktion augenscheinlich nicht untersucht haben, so ist das zufällig bei 105° schmelzende Tetrabromid vielleicht unreines Dipententetrabromid gewesen. Will man diese Annahme nicht machen, so müßte das Neroliöl mit Pomeranzenöl verfälscht gewesen sein, da reines Öl nur schwachdrehende Fraktionen liefert, aus denen nicht ohne weiteres Limonentetrabromid zu gewinnen ist.

Decylaldehyd. Aus den von 70 bis 82° (7 bis 8 mm) siedenden Anteilen wurde beim Schütteln mit Bisulfit eine feste Verbindung erhalten, die, mit Alkalicarbonat zersetzt, den Geruch nach Decylaldehyd entwickelte[1]). Derivate konnten nicht dargestellt werden, weshalb der Beweis für die Anwesenheit dieses Körpers, streng genommen, noch nicht erbracht ist; wahrscheinlich ist sie schon deshalb, weil der Aldehyd in dem nahe verwandten Pomeranzenöl vorkommt.

l-Linalool ist zuerst von Tiemann und Semmler[4]) in dem Öl aufgefunden. Scharf nachgewiesen wurde der Alkohol durch Walbaum und Hüthig[1]) durch die Darstellung seines bei 65°

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 481 bis 516.

[3]) Berl. Berichte 26 (1893), 2711, Anm.

[4]) Berl. Berichte 26 (1893), 853.

schmelzenden Phenylurethans. Nach Hesse und Zeitschel[1]) enthält das Öl gegen 30 % Linalool, das zum Teil an Säuren gebunden ist.

l-Linalylacetat. Die von 97 bis 104° (15 mm) siedende Fraktion ($d_{20°}$ 0,8972) besteht nach Tiemann und Semmler[2]) aus Linalylacetat. Sie wurde beim Kochen mit Kali in Essigsäure und Linalool gespalten. Der Nachweis dieses Esters ist später von Hesse und Zeitschel[1]) nochmals geführt worden, weil sie annahmen, daß das von Tiemann und Semmler untersuchte Öl stark mit Petitgrainöl verfälscht gewesen sei, eine Annahme, die aber, wie Walbaum und Hüthig eingehend begründeten, nicht zutreffend ist.

Phenyläthylalkohol. Der zuerst von Hesse und Zeitschel[1]) im Orangenblütenwasseröl aufgefundene Phenyläthylalkohol ist von Walbaum und Hüthig auch im Neroliöl selbst nachgewiesen (Oxydation zu Phenylessigsäure) worden.

α-Terpineol. (Smp. über 33°, Terpinylphenylurethan, Smp. 112°)[3])[4]).

Nerol. Dieser bis dahin unbekannte Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ist von Hesse und Zeitschel[4]) im Neroliöl entdeckt worden. Er siedet etwas niedriger als Geraniol, verbindet sich aber nicht mit Chlorcalcium und kann deshalb auf diese Weise von ihm getrennt werden. Sein Diphenylurethan schmilzt nicht, wie Hesse und Zeitschel angeben, bei 73 bis 75°, sondern schon bei 52 bis 53°. Nerol ist in dem Öl frei und als Acetat enthalten. Über seine Eigenschaften siehe Bd. I, S. 435.

Geraniol ist zuerst von Tiemann und Semmler in dem Öl aufgefunden, aber erst von Hesse und Zeitschel durch die Oxydation zu Citral (Citrylidencyanessigsäure, Smp. 122°) endgültig nachgewiesen worden.

Jasmon. Die Anwesenheit dieses, ursprünglich von A. Hesse[5]) im Jasminöl entdeckten Ketons im Neroliöl ist wahrscheinlich,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 245 bis 260.

[2]) Berl. Berichte 26 (1893), 853.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 481 bis 516.

[5]) Berl. Berichte 32 (1899), 2619.

denn aus der entsprechenden Fraktion wurde ein von 200 bis 204° schmelzendes Semicarbazon erhalten[1]).

Nerolidol. Die hochsiedenden Anteile enthalten, wie Hesse und Zeitschel gefunden haben, einen bis dahin unbekannten Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, das Nerolidol (vgl. Bd. I, S. 488). Er ist identisch mit Peruviol und durch ein bei 37 bis 38° schmelzendes Phenylurethan gekennzeichnet, das sich aber erst nach mehrwöchigem Stehen mit Phenylisocyanat bildet[2]).

Farnesol, das noch höher als Nerolidol siedet, wurde aus dem Neroliöl von Schimmel & Co.[2]) durch Behandeln der oberhalb 127° (4 bis 5 mm) überdestillierenden Fraktion mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid isoliert und durch seine Konstanten sowie durch Überführung in Farnesal (Semicarbazon, Smp. 127 bis 132°, statt 133 bis 135°)[3]) gekennzeichnet.

Paraffin. Das Stearopten des Orangenblütenöls, auch Nerolicampher oder Aurade genannt, wurde zuerst von Boullay[4]) aufgefunden. Es ist eins der in fast allen Blütenölen vorkommenden Paraffine und im reinen Zustand vollkommen geruch- und geschmacklos. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55°[5]).

Säuren. Von Säuren enthält das Neroliöl außer der schon mehrfach erwähnten Essigsäure Phenylessigsäure[6])[7]), die in größeren Mengen im Wasseröl vorkommt, Benzoesäure[7]) sowie Spuren von Palmitinsäure[6]). Alle diese Säuren sind ursprünglich wohl als Ester der Alkohole vorhanden.

Phenole sind ebenfalls in Spuren anwesend[6]).

Anthranilsäuremethylester. Die wichtigste Rolle bei der Bildung des Orangenblütenaromas spielt der in geringer Menge in dem Öl vorkommende Anthranilsäuremethylester, der im Jahre 1894 im Laboratorium von Schimmel & Co. darin auf-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 56.

[2]) Ebenda April **1914**, 71.

[3]) Vgl. M. Kerschbaum, Berl. Berichte **46** (1913), 1732.

[4]) Journ. de Pharm. **14** (1828), 497. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **19**, I. (1829), 227.

[5]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. II. Aufl. London 1879, S. 127. — E. u. H. Erdmann, Berl. Berichte **32**, (1899), 1214, Anm.

[6]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1912), 481 bis 516.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1903), 315 bis 325.

gefunden worden ist[1]). Durch die Gegenwart dieses Körpers wird die Fluorescenz des Öls bedingt.

Anthranilsäuremethylester $^{[1]}NH_2 \cdot C_6H_4^{[2]} \cdot COOCH_3$ siedet unter 14 mm Druck bei 132°, schmilzt bei 25° und hat bei 15°, im überschmolzenen Zustand, das spez. Gewicht 1,168. Der Geruch ist im unverdünnten Zustand unangenehm und erinnert erst in großer Verdünnung an den Duft der Orangenblüte.

Mehrere Wochen später als der Bericht von Schimmel & Co. und die Arbeit von Walbaum erschien eine Veröffentlichung, in der E. und H. Erdmann[2]) die wissenschaftliche Priorität der Entdeckung des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl für sich in Anspruch nahmen.

Auf eine Zurückweisung von H. Walbaum[3]) kamen dann E. und H. Erdmann[4]) aufs neue auf diesen Gegenstand zurück und suchten ihre wissenschaftliche Priorität durch eine Patentanmeldung, E. 5958, in welcher das Vorkommen des Anthranilsäureesters im Neroliöl ohne jeden analytischen Beleg erwähnt wird, zu beweisen. Diese Patentschrift ist nun aber erst am 5. Juli 1900, mithin 15 Monate später als die erste Publikation von H. Walbaum veröffentlicht worden. Es ist also die Arbeit von H. Walbaum früher in die Öffentlichkeit gebracht worden, als sämtliche Mitteilungen der Herren Erdmann über diesen Gegenstand.

Indol, ebenfalls ein wichtiger Bestandteil des Öls, ist zuerst von P. Engels[5]) in der Nerolipomade, später von Hesse und Zeitschel in dem Öl selbst gefunden worden.

Pyrrol und Pyrrolderivate, die H. und E. Erdmann[6]) im Neroliöl angetroffen haben, scheinen nach Schimmel & Co.[7])

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 35. — H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **59** (1899), 350.

[2]) Berl. Berichte **32** (1899), 1213.

[3]) Ebenda **32** (1899), 1512.

[4]) Ebenda **33** (1900), 2061. In einer Fußnote machen E. und H. Erdmann mir den Vorwurf, daß ich in der I. Auflage dieses Buches ihre Abhandlung über das Neroliöl „einfach totgeschwiegen" hätte. Die von mir angeblich totgeschwiegene Abhandlung ist in dem am 15. Mai 1899 ausgegebenen Heft der Berl. Berichte erschienen. Die letzte Korrektur des Bogens 40 der ersten Auflage war bereits am 4. Mai 1899 von mir der Druckerei übergeben worden und der Reindruck des Bogens war am 14. Mai fertiggestellt. Es war mir deshalb unmöglich, die einige Tage später zu meiner Kenntnis gekommene Arbeit zu berücksichtigen, was ich lebhaft bedauerte, denn ich hätte sonst Gelegenheit gehabt, schon damals die unberechtigten Erdmannschen Prioritätsansprüche zurückzuweisen.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1902), 504.

[6]) Berl. Berichte **32** (1899), 1217.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60.

und nach Hesse und Zeitschel in echten, unverfälschten Neroliölen nicht vorzukommen. Wahrscheinlich ist das Eintreten der Pyrrolreaktion (kirschrote Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans durch die Dämpfe der zuerst überdestillierenden Ölanteile) auf eine Verfälschung mit Petitgrainöl zurückzuführen.

Am Schluß ihrer II. Abhandlung über das Neroliöl geben Hesse und Zeitschel eine Zusammenstellung der Bestandteile des Öls unter Angabe der ungefähren Mengenverhältnisse. Sie sei in etwas abgeänderter Form, die auch die neuern Untersuchungen berücksichtigt, hier wiedergegeben.

Zusammensetzung des Neroliöls.

	Bestandteile	Ungefähre Menge in %
Kohlenwasserstoffe 35 %	1. Pinen 2. Camphen 3. Dipenten 4. Paraffin C_{27}	35 %
Terpenalkohole und deren Acetate 47 %	5. l-Linalool	30 %
	6. l-Linalylacetat	7 %
	7. d-Terpineol	2 %
	8. u. 9. Geraniol + Nerol	4 %
	10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat	4 %
Sesquiterpenverbindungen 6 %	12. d-Nerolidol	6 %
Stickstoffkörper 0,7 %	13. Anthranilsäuremethylester	0,6 %
	14. Indol	unter 0,1 %
Säuren und Phenole 0,1 %	15. Essigsäure	—
	16. Palmitinsäure	—
Sonstige Bestandteile, harzige Produkte und Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylessigsäure und Benzoesäure, Jasmon und Farnesol	11,2 %

Im Orangenblütenwasseröl finden sich auch alle die erwähnten Verbindungen, nur in einem andern Verhältnis. Die in Wasser leichter löslichen Anteile, die Alkohole und der Anthranilsäuremethylester sind im Wasseröl in einem höheren Prozentsatz enthalten als im Neroliöl; die schwerer löslichen, wie die Terpenalkoholester, treten hingegen im Wasseröl bedeutend zurück. Vielleicht enthält letzteres auch Phenylessigsäurenitril sowie eine stickstoffhaltige Substanz von Smp. 159° [1]).

[1]) Hesse und Zeitschel, *loc. cit.*

Das Orangenblütenextraktöl enthält nach Schimmel & Co.[1]) außer den im destillierten Öl gefundenen Körpern: Spuren von Benzaldehyd (Semicarbazon, Smp. 214°), eine stark nikotinartig riechende, basische Substanz, die oberhalb 110° (6 mm) siedet, und einen stickstoffhaltigen Körper, der beim Verseifen des Öls in Ammoniak und Phenylessigsäure zerfällt, und der mit großer Wahrscheinlichkeit als Phenylessigsäurenitril anzusprechen ist. Auch die von Hesse und Zeitschel im Wasseröl angetroffene, Stickstoff enthaltende Substanz vom Smp. 159° ist aus dem Extraktöl gewonnen worden. Endlich ist darin auch ein jasminartig riechendes Keton, wahrscheinlich Jasmon (Semicarbazon, Smp. 204 bis 205°), enthalten.

Prüfung. Die häufigsten und gefährlichsten Verfälschungsmittel sind Bergamottöl und Petitgrainöl. Da diese als Hauptbestandteile dieselben Körper wie das Neroliöl — Linalool und Linalylacetat — enthalten, so ist der Nachweis kleiner Mengen nicht möglich. Größere Zusätze bewirken die Erhöhung des spez. Gewichts und des Estergehalts, der beim reinen Neroliöl 7 bis 24 % (V. Z. 20 bis 69), bei Bergamottöl 34 bis 45 % (V. Z. 97 bis 130), bei Petitgrainöl 37 bis 57 % (V. Z. 106 bis 163) beträgt. Orangenblütenöle, die bei der Verseifung eine höhere Verseifungszahl als 70 aufweisen, sind daher als verdächtig zurückzuweisen.

Nicht selten werden aber auch Gemische von mehr oder weniger verseiftem Petitgrainöl, Bergamottöl und Pomeranzenöl direkt dem Blütenmaterial vor der Destillation zugefügt. In diesem Fall würde der Nachweis von Limonen als ein Beweis für die Fälschung anzusehen sein.

Ein Öl, das sich durch die hohe E. Z. (195) und durch ein abnorm hohes spez. Gewicht (0,9799) auszeichnete, erwies sich bei der Untersuchung[2]) als ein Gemisch von Petitgrainöl und Anthranilsäuremethylester im ungefähren Verhältnis von 2 : 1.

Man hat die Eigenschaft des Neroliöls, im Kältegemisch Paraffin abzuscheiden, zu seiner Prüfung verwertet, was nicht ohne Berechtigung ist, da Zusätze paraffinfreier Öle den relativen Paraffingehalt soweit vermindern können, daß eine Ausscheidung

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 52.
[2]) Ebenda 1928, 71.

im Kältegemisch nicht mehr stattfindet. Hierbei ist nur zu berücksichtigen, daß auch unverfälschte Öle unter Umständen arm an Paraffin sein können. Wenn nämlich zur Zeit der Ernte ein großes Blütenmaterial schnell zu bewältigen ist, so kommt es vor, daß die Destillation nicht bis zur vollständigen Erschöpfung getrieben wird, und daß von dem schwerflüchtigen Paraffin weniger als sonst in das Öl gelangt. Im übrigen ist man bei der Prüfung auf die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften mit denen guter Öle, besonders aber auch auf die Nase angewiesen.

Produktion und Handel. Über Produktion, Verbrauch und Ausfuhr Frankreichs gibt es keine genauen Zahlen. Man ist daher auf private Statistiken und auf Schätzungen angewiesen.

Die unter dem Namen Société coopérative des propriétaires d'orangers des Alpes-Maritimes „Nerolium" bekannte Vereinigung, die etwa 2/3 der Neroliblüten Frankreichs in Händen hat und ungefähr die Hälfte aller Neroliblüten Frankreichs verarbeitet, hat folgende Statistik aufgestellt [1]):

Mengen der seit 1910 jährlich von dem Syndikat gewonnenen jungen Zweige und Blätter (brouts) [2]) und Blüten der bitteren Orange.

Jahr	Junge Zweige und Blätter	Blüten
1910	158 034 kg	1 315 620,300 kg
1911	155 739 „	1 803 703,400 „
1912	220 639 „	1 867 860,700 „
1913	212 271 „	1 617 903,500 „
1914	186 015 „	1 034 816,800 „
1915	23 285 „	1 259 810,900 „
1916	138 350 „	1 291 716,500 „
1917	129 639 „	656 408,400 „
1918	142 457,700 „	1 039 652,600 „
1919	151 395,500 „	936 206,400 „
1920	135 665,200 „	946 881,950 „
1921	105 988 „	85 147,685 „
1922	154 572,800 „	895 311,850 „
1923		874 000 „
1924		856 000 „
1925		nicht über 650 000 „

[1]) Mitteilung an Schimmel & Co. Bericht von Schimmel & Co. 1926, 77.
[2]) Geben bei der Wasserdampfdestillation Petitgrainöl.

Im Vergleich zur Vorkriegszeit hat die Orangenblütenernte in Südfrankreich abgenommen. Während dort 1914 insgesamt 2418000 kg geerntet wurden, belief sich die Ernte 1923 auf 1726000 kg und 1924 auf 1550000 kg Blüten. Die Hälfte dieser Menge (750000 kg) stammte aus Vallauris und Golfe-Juan, dann kamen Le Cannet mit 120000 kg, Saint-Laurent-du-Var mit 115000 kg, Le Bar-sur-Loup mit 80000 kg, Mougins mit 75000 kg, Biot mit 70000 kg, Saint-Jeannet mit 150000 kg, Gourdon mit 45000 kg, Gattières mit 40000 kg, Antibes mit 35000 kg, Vence mit 30000 kg; der Rest verteilte sich auf Grasse, Nizza und verschiedene Dörfer[1]).

In den Jahren 1924 und 1925 wurden in Südfrankreich jährlich 1,5 bis 1,6 Millionen, im Jahre 1926 schätzungsweise 1,7 Millionen kg Orangenblüten[2]) im Werte von etwa 2 Millionen RM gewonnen. Während die Ernte 1927 etwa 1,5 Millionen kg betrug, ging sie infolge des kalten Winters 1928 auf 400000 kg zurück[3]).

Der Preis der Orangenblüten, der im Jahre 1914 1 fr. (0,81 RM) pro Kilogramm betrug, war in den Nachkriegsjahren großen Schwankungen unterworfen, wie aus der folgenden Aufstellung[2]) hervorgeht:

Preis für das Kilogramm Orangenblüten:		
Jahr	fr.	RM.
1920 . .	2,75	0,81
1921 . .	12,75	4,00
1922 . .	4,50	1,55
1923 . .	3,00	0,76
1924 . .	5 bis 5,5	1,1 bis 1,21
1925 . .	5,50	1,10
1926 . .	8,50	1,16

Londoner Locopreis (per Unze) für französisches Neroliöl guter Qualität:		
Jahr	höchster Stand	niedrigster Stand
1921 . .	150 sh.	75 sh.
1922 . .	120 „	35 „
1923 . .	30 „	14 „
1924 . .	25 „	15 „
1925 . .	22,6 „	20 „
1926 . .	27,7 „	24 „

Aus Algerien wurden nach Frankreich ausgeführt an Neroliöl[4]) 1920 90 kg, 1921 150 kg, 1922 257 kg, 1923 370 kg, 1925 290 kg.

---

[1]) Rev. des Marques de la Parf. et de la Sav. 5 (1927), 291.

[2]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1938, S. 15 bis 17.

[3]) Department of Commerce, Washington. World trade notes on chemicals and allied products 2 (1928), Nr. 42, S. 15.

[4]) Zander, *loc. cit.*, S. 357.

602. Süßes Orangenblütenöl.

Oleum Aurantii Florum Dulce. — Essence de Néroli Portugal. — Oil of Neroli Portugal.

Herkunft. Süßes Orangenblütenöl, Néroli Portugal oder süßes Pomeranzenblütenöl, d. h. aus den Blüten der süßen Pomeranze destilliertes Öl, kommt im reinen Zustande kaum in den Handel. Die unter den obigen Bezeichnungen verkaufte Ware ist fast stets ein Gemisch verschiedener Aurantiaceenöle.

Eigenschaften. Für eine wissenschaftliche Untersuchung ist von E. Theulier[1]) ein Öl in Südfrankreich dargestellt worden. Das durch einfache Destillation ohne Kohobation gewonnene Öl war von dunkelgelber Farbe und einem nicht an den des gewöhnlichen Neroliöls erinnernden Geruch. Das spezifische Gewicht bei 23° war 0,860, die optische Drehung + 29° 30′, der Estergehalt betrug 6,35 %. Mit 90 %igem Alkohol gab das Öl eine seidenartige Trübung; in der Kälte schied es ein Paraffin vom Schmelzpunkt 55° aus.

Ein der Firma Schimmel & Co.[2]) aus Südfrankreich übersandtes Öl verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8686, $\alpha_D + 45° 16'$, $n_{D20°}$ 1,47352, S. Z. 1,8, E. Z. 16,7, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, von 5 Vol. ab trat Opalescenz ein.

Ein in Deutschland aus frischen Blüten der spanischen süßen Orange, *Citrus aurantium* Risso, destilliertes Öl[3]) hatte ganz andre Eigenschaften. Der Transport der zur Destillation verwandten Blüten geschah in eisernen Fässern, aus denen nach der Füllung die Luft ausgepumpt worden war. Erhalten wurde 0,154 % Öl vom spez. Gewicht 0,893 bei 15° und dem Drehungswinkel $\alpha_D + 16° 8'$.

Ein griechisches Öl[4]) verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8597, $\alpha_D + 44° 45'$, $n_{D20°}$ 1,47485, S. Z. 1,1, E. Z. 13,1, noch nicht löslich in 10 Volumen 80 %igen Alkohols, löslich in 0,4 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols mit leichter, bläulicher Fluorescenz und unter geringer Paraffinabscheidung. Die Farbe war gelb. Abgesehen davon, daß die Konstanten mehr oder weniger von der

---

[1]) Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 278.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 81.

[3]) Ebenda Oktober **1889**, 38.

[4]) Ebenda **1927**, 75.

Norm abwichen, hatte das Öl auch einen nicht besonders angenehmen, fast etwas betäubenden Geruch, der nur wenig an Orangenblütenöl erinnerte und seine Verwendung als solches ausschließt. Möglicherweise war das Öl gar kein reines Blütendestillat, sondern wenigstens z. T. ein Blätterdestillat. Auch kommt dafür vielleicht eine andre Citrusvarietät in Betracht.

Ein in Spanien gewonnenes Öl[1]) verhielt sich wie folgt: $d_{15°}$ 0,8571, α_D + 42° 47′, $n_{D20°}$ 1,47274, S. Z. 1,6, E. Z. 6,8. Nicht löslich in 80 %igem, leicht löslich in 90 %igem Alkohol unter Fluorescenz und minimaler Paraffinabscheidung.

Zwei ebenfalls von Schimmel & Co. untersuchte Öle derselben Herkunft hatten folgende Kennzahlen: 1. $d_{15°}$ 0,8746, α_D + 43° 22′, $n_{D20°}$ 1,47450, S. Z. 3,7, E. Z. 16,7, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,3 Vol. 90 %igen Alkohols, von 2,5 Vol. ab Opalescenz. 2. $d_{15°}$ 0,8536, α_D + 64° 42′, S. Z. 0, E. Z. 6,5, löslich in 5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Ein von D. B. Dorronsoro[2]) untersuchtes süßes Orangenblütenöl aus Sevilla („Portugal extra") verhielt sich wie folgt: $d_{15°}$ 0,8554, $\alpha_{D15°}$ + 41° 36′, $n_{D15°}$ 1,4744, löslich in 8 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 3,43, E. Z. 15,10, E. Z. nach Actlg. 76,48.

Die Eigenschaften eines algerischen Öls führt A. Chapus[3]) auf. $d_{15°}$ 0,8731; α_D + 26° 15′; Estergehalt (berechnet als Linalylacetat) 34,18 %.

Zusammensetzung. Das von Theulier[4]) untersuchte Öl destillierte zwischen 160 und 233° und schien in erheblicher Menge höher siedende Terpene zu enthalten. Es gelang der Nachweis von d-Camphen durch das daraus gebildete Isoborneol vom Schmelzpunkt 212°, von d-Limonen durch das bei 105° schmelzende Limonentetrabromid, von d-Linalool durch die bei 198,5° schmelzende Döbnersche Verbindung des Citrals, das durch Oxydation der für Linalool in Betracht kommenden Fraktion erhalten wurde. Die oberhalb Linalool siedenden Anteile des Öls wurden nicht untersucht. Anthranil-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81.
[2]) S. Anm. 1 auf S. 95.
[3]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **30** (1909), 484.
[4]) Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 278.

säuremethylester enthielt das Öl nicht. Dieser Ester ist jedoch in einem spanischen Öl, und zwar zu 0,3 % gefunden und durch seine Benzoylverbindung (Smp. 100 bis 102°) sowie durch die Pikrinsäureverbindung (Smp. 105 bis 106°) gekennzeichnet worden [1].

603. Süßes Orangenblätteröl. — Portugal-Petitgrainöl.

Zwei in Südfrankreich aus Blättern des süßen Orangenbaums destillierte Öle (Petitgrain Portugal) hatten folgende Eigenschaften [2]: $d_{15°}$ 0,8602 und 0,8584, $\alpha_D + 56°46'$ und $+ 53°52'$.

Bei einem algerischen Öl wurde festgestellt [3]: $d_{15°}$ 0,8705, $\alpha_D + 21°33'$, Estergehalt (als Linalylacetat) 21,6 %. Das Öl enthält [4] d-Camphen (Isoborneol, Smp. 212°), Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), Linalool (?), Citral (etwa 4 %; Naphthocinchoninsäure, Smp. 197°) und Geraniol (etwa 12 %; Chlorcalciumverbindung).

Ein in Mexiko aus den Blättern der süßen Orange destilliertes Öl [5] verhielt sich etwas anders als die beiden genannten. $d_{15°}$ 0,8675; $\alpha_D + 41°40'$; $n_{D20°}$ 1,47407; S. Z. 2,4; E. Z. 12,1. Nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,4 und mehr 90 %igen Alkohols.

L. S. Glichitch und Y. R. Naves [6] untersuchten ein Portugal-Petitgrainöl, das aus der Pflanzung Chiris in Boufarik in Algerien stammte. $d_{15°}$ 0,8585; $\alpha_{D26,5°} + 40°55'$; $n_{D20°}$ 1,4726; Estergehalt (berechnet als Linalylacetat) 2,33 %; löslich in 8 Vol. 85 %igem Alkohol.

Es wurden gefunden als freie Säuren: Palmitinsäure (Smp. 56° [7]) und Geraniumsäure (Umlagerung zu Isogeraniumsäure, Smp. 103°), ferner Guajacol (?), Methylanthranilsäuremethylester (Methylanthranilsäure, Smp. 179°), Anthranilsäuremethylester, Pyrrol, Furfurol und Citral (Citrylnaphthocinchoninsäure, Smp. 199°). Von Terpenen waren

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1904**, 35 und Oktober **1910**, 42.

[3]) A. Chapus, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **30** (1909), 484.

[4]) G. Litterer, Bull. Soc. chim. III. **33** (1905), 1079.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 78.

[6]) Les Parfums de France **7** (1929), 694; Chem. Zentralbl. **1930**, I. 604.

[7]) Palmitinsäure schmilzt bei 62°.

zugegen: α-Pinen (Pinonsäure, Smp. 202°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°), d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°) und ein aliphatisches Terpen ($d_{15°}$ 0,8274; $n_{D20°}$ 1,4812; α_D + 5° 42′) Camphen war nur spurenweise vorhanden. Folgende Alkohole wurden festgestellt: d-Linalool (Oxydation zu Citral), d-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 112°), Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 81 bis 82°), Nerol (Tetrabromid, Smp. 118 bis 118,5°; Diphenylurethan, Smp. 52°), die mit Ausnahme von Nerol auch als Ester der Essigsäure, Palmitinsäure und Geraniumsäure zugegen waren. Auch höhermolekulare Verbindungen waren in dem Öl enthalten, und zwar ein monocyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}/_2$ (vielleicht Bisabolen?) und ein Sesquiterpenalkohol (Sdp. 148 bis 155° bei 5 mm; $d_{15°}$ 0,897; α_D + 0° 41′; $n_{D20°}$ 1,4903; Semicarbazon, Smp. 128 bis 129°, Farnesol?).

604. Petitgrainöl.

Oleum Petitgrain. — Essence de Petitgrain. — Oil of Petitgrain.

Herkunft und Gewinnung. Petitgrainöl wird aus den Blättern und Zweigen der bittern Pomeranze, *Citrus bigaradia* Risso, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Manchmal werden auch die an den Zweigen hängenden Früchte mitdestilliert. Früher wurde das Öl hauptsächlich in Südfrankreich hergestellt. In Paraguay ist die Destillation des Öls von dem französischen Botaniker Balanza, der im Jahre 1873 dorthin kam, eingerichtet worden. Die anfangs geringe Qualität der dort erzeugten Ware verbesserte sich im Laufe der Jahre so sehr, daß jetzt das südamerikanische Öl wegen seiner größeren Zuverlässigkeit und Gleichmäßigkeit allgemein dem oft verfälschten französischen vorgezogen wird.

In Südfrankreich werden hauptsächlich die bei dem Beschneiden der bittern Orangenbäume abfallenden Blätter und Zweige destilliert[1]).

Nach den aus Paraguay vorliegenden Berichten wird dort Raubbau der schlimmsten Art getrieben, der bereits zu einer vollständigen Vernichtung der „*Manchones*“, wie das aus Orangenbäumen bestehende Unterholz genannt wird, auf weiten Strecken

[1]) L. Mazuyer, Americ. Perfumer 4 (1909), 106, 127.

geführt hat[1]). R. von Fischer-Treuenfeld schreibt darüber in seinem Werke „Paraguay in Wort und Bild“[1])[2]):

„Obwohl wildwachsende Orangenwälder noch zahlreich vorhanden sind, so liegen sie heute bereits infolge des vernichtenden Erntesystems entfernt von bewohnten Orten. Es wird während des ganzen Jahres geerntet, hauptsächlich aber von Oktober bis April. Die Bäume werden etwa 5 cm über der Erde abgehauen und die Blätter und jungen Früchte zusammen an Ort und Stelle destilliert, wobei das Holz zum Heizen der Apparate dient. Indolenz und Vandalismus haben so zur Vernichtung ausgedehnter Orangenwälder geführt; neuerdings sind die Behörden bemüht, das Fällen der Bäume zu verhindern und die Ernten gesetzlich zu regeln.“

Die Anzahl der Petitgrainöl erzeugenden Betriebe wurde i. J. 1909 auf 30 geschätzt[3]), und zwar waren es 20 in Jaguaron[4]), 4 in Ita, 3 in San José de la Cordillera, 1 in Itacuruby und 2 in Nemby, die zusammen ungefähr 2600 bis 3000 kg monatlich oder etwa 36000 kg jährlich liefern konnten. Der Markt für Petitgrainöl ist Asunción.

Die Fabriken sind einfach eingerichtet; durch die Orangenpflanzungen fließt ein Bach, und in einer mit Palmenblättern bedeckten Hütte steht ein Ofen, der mit Holz geheizt wird. Der Destillationsapparat besteht aus einem Dampfkessel, in dem der Druck eine Atmosphäre nicht übersteigt, und aus einer großen Blase für das Pflanzenmaterial. Die Dämpfe passieren ein schlangenförmig gewundenes Kühlrohr, das vom oberen Teil des Behälters ausgeht; das Destillat wird in Florentiner Flaschen aufgefangen. Eine Destillation dauert 36 Stunden; die Ausbeute beträgt 0,33 bis 0,4 %, die Tagesproduktion 3 bis 4 l Öl, das für den Transport in speziell dazu angefertigte 2 bis 3 kg fassende Blechbüchsen eingefüllt wird, die sofort zugelötet werden.

Die *Citrus*-Art, aus der das Petitgrainöl in Paraguay gewonnen wird, kommt nach A. Chiris[5]) in zwei verschieden

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 48.

[2]) II. Aufl. Berlin 1906, S. 187.

[3]) Le Messager de Sao Paolo vom 9. 7. 1909; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 84.

[4]) Vgl. auch Chemist and Druggist **51** (1897), 110.

[5]) Les Parfums de France **1925**, 286.

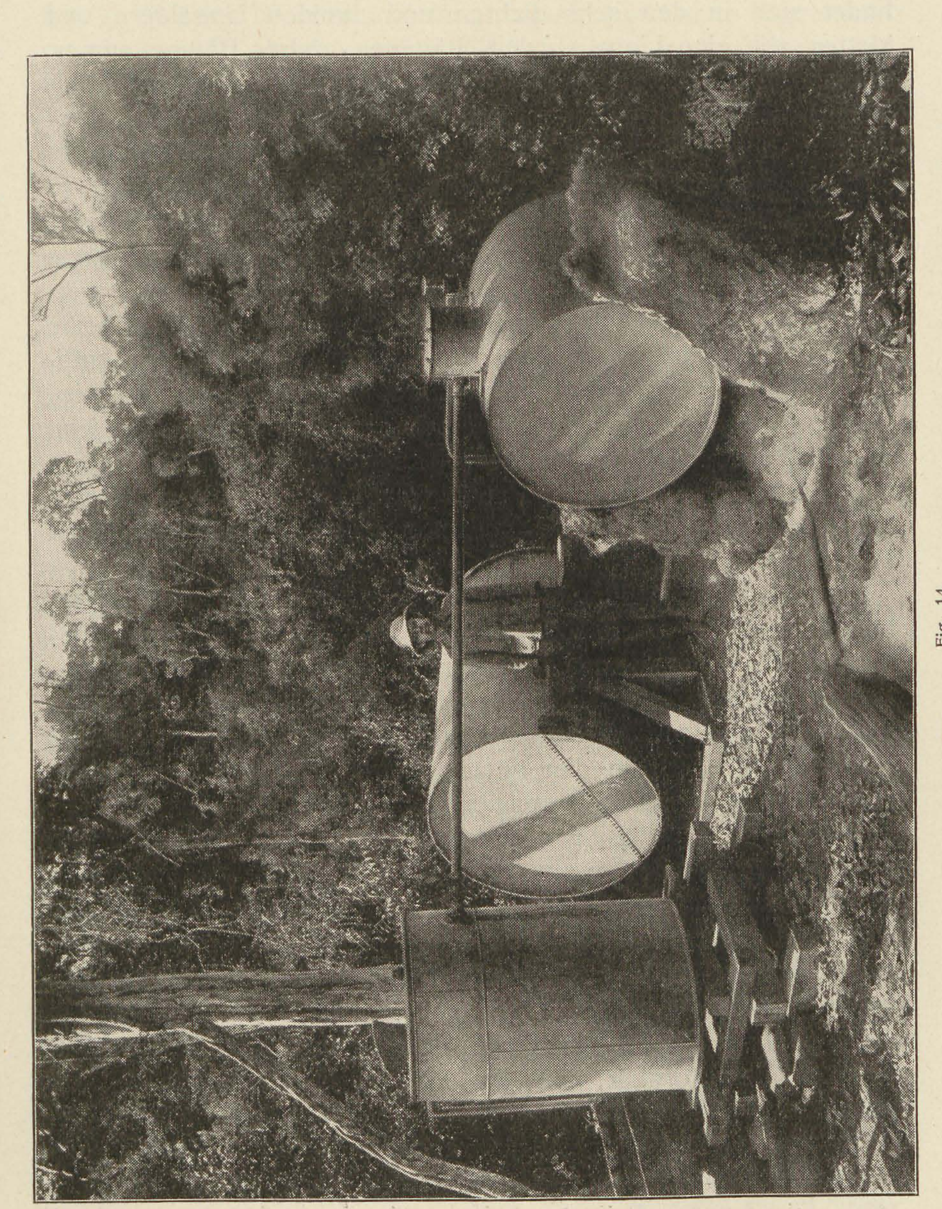


Fig. 14.
Destillation von Petitgrainöl in Paraguay.

aussehenden Formen „*Ajepu*“ und „*Naranja I*“ dort vor. *Ajepu* findet sich in den sehr dichten und dunklen Urwäldern und klettert wie eine Liane an den Stämmen andrer Bäume empor, um ans Licht zu gelangen und am Gipfel der Bäume Blätter, Blüten und Früchte zu entwickeln. Diese sind spärlich vorhanden, aber sehr groß, hellgelb und ziemlich süß. Wenn dieselbe Art in einer Lichtung wächst oder angepflanzt wird, so bildet sie einen schönen, sehr bittere und stark gefärbte Früchte tragenden Baum, der dann *Naranja I* genannt wird. Im Lande glaubt man allgemein, daß *Ajepu* und *Naranja I* zwei verschiedene Pflanzen sind, während sie in Wirklichkeit beide identisch oder sehr nahe verwandt mit der in Frankreich kultivierten bitteren Orange, *Citrus bigaradia* Risso, zu sein scheinen. Das von *Naranja I* gewonnene ätherische Öl ist dem von *Ajepu* an Qualität wesentlich überlegen. Es wurde fast ausschließlich von kultivierten jüngeren Bäumen gewonnen und bildete darum auch 1924 nur etwa 5 % des gesamten in Paraguay hergestellten Petitgrainöls.

Die *Ajepu*-Wälder, die zurzeit noch ausgebeutet werden, befinden sich etwa 100 km von der Hauptstadt Asunción entfernt. Die übrigen, noch weiter abgelegenen Orangenwälder kamen bis jetzt, da sie sehr schwer zu erreichen sind, und da es an genügend Arbeitskräften fehlte, für die Ölgewinnung nicht in Betracht. In den noch zugänglichen Distrikten ernten die Sammler, die sich truppweise zusammenschließen, Blätter, Zweige und Früchte der bitteren Orange teils auf eigene Rechnung, teils für besondere Unternehmer. So destillieren die dort wohnenden Farmer in ihrer Mußezeit das Öl und gewinnen im Jahre einige Kilo. Es wird auf Maultieren bis zur nächsten Eisenbahnstation und dann weiter nach Asunción gebracht, wo man es analysiert und in 5 kg fassende Flaschen aus Weißblech oder in Holztrommeln von 250 kg abfüllt. Je nach der Sorgfalt, mit der das Destillationsmaterial ausgesucht wurde, variieren die Konstanten der Öle. Werden z. B. ganze Zweige mit Blättern und grünen Früchten verwendet, so erhält man leichtere, rechtsdrehende und esterarme Öle. Die Anwesenheit von Limonen ist nach Chiris dem Umstande zuzuschreiben, daß meist junge Früchte mit den Blättern destilliert werden.

Was die Gewinnung des ätherischen Öls von *Naranja I* aus kultivierten Bäumen anbelangt, so sind sehr gute Ergebnisse erzielt worden. Auch ein Neroliöl hat man aus den Blüten mit einer Ausbeute von etwa 0,1 % dargestellt. — Jedoch ist eine Vergrößerung der bestehenden Kulturen schwer durchzuführen, da Geld und Arbeitskräfte fehlen.

Eigenschaften[1]. Der Geruch des Paraguay-Petitgrainöls ist dem des Neroliöls ähnlich, jedoch viel weniger fein, der Geschmack aromatisch und etwas bitter, die Farbe gelblich. d_{15° 0,885 bis 0,900; α_D + 8 bis — 4°; n_{D20° 1,459 bis 1,466; S. Z. bis 2; E. Z. 103 bis 172 = 36 bis 60 % Linalylacetat. Differenz der Esterzahlen bei der fraktionierten Verseifung bis 5, ganz ausnahmsweise bis 6. Differenz zwischen V. Z. und S. Z. II bis 5. Löslich in 1 bis 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung bisweilen opalisierend. Die meisten Öle lösen sich auch schon in 2 bis 4 Vol. 70 %igen Alkohols, oft allerdings mit Opalescenz bis Trübung.

Bei niedrigerem spezifischem Gewicht und stärkerer Rechtsdrehung sind die Öle meist ärmer an Linalylacetat und dann minderwertig[2], doch sind auch wiederholt Öle vorgekommen, die trotz der erwähnten Abweichungen normalen Estergehalt aufwiesen. Es wurde bei einem Gehalt von 37 bis 46 % Linalylacetat beobachtet: d_{15° bis herab zu 0,833 und α_D + 5° 10′ bis + 11° 3′. In vereinzelten Fällen wichen diese Öle lediglich durch stärkere Rechtsdrehung von der Norm ab (z. B. d_{15° 0,8907; α_D + 7° 48′; 39,7 % Ester; trübe löslich in etwa 5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols). Wahrscheinlich hängen diese Abweichungen in erster Linie mit der Auswahl des Destillationsmaterials zusammen, obwohl auch ungünstige Witterungsverhältnisse dafür verantwortlich gemacht werden.

Acht verschiedene, aus Blättern der bitteren Orange von E. Charabot und L. Pillet[3] in Cannes destillierte Petitgrainöle hatten folgende Eigenschaften: d_{15° 0,8910 bis 0,8937, α_D — 4° 45′ bis — 6° 15′. Löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Der Estergehalt schwankte von 51,5 bis 69,6 %.

---

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Über das in Japan „*Dai-Dai*" genannte Öl der Blätter siehe So Uchida, Journ. Soc. chem. Ind. of Japan, Suppl. **31** (1928), B. 188; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 74.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 75.

[3]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 853; **21** (1899), 74.

Über die Eigenschaften einiger kürzlich bei Schimmel & Co. untersuchter spanischer und französischer Petitgrainöle gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

	d_{15°	α_D	n_{D20°	S. Z.	E. Z.	Ester %	
span.	0,8827	+ 4° 18′	—	0	70,0	24,5	Lösl. in 2 bis 2,5 Vol. 70%igen Alk. Verdünnte Lösung opal. Geruch etwas neroliartig.
„	0,8833	+ 4° 11′	1,46826	0	66,5	23,3	
franz.	0,8966	+ 1° 53′	1,46608	0,5	126,0	44,1	Lösl. in etwa 2,5 Vol. 70%igen Alk. Verdünnte Lösung opal.
„	0,8978	— 0° 57′	1,46380	1,0	137,2	48,0	
„	0,8981	+ 1° 49′	1,46599	0	126,0	44,1	
„	0,8973	— 2° 12′	1,46111	0	158,7	55,5	Lösl. in 2,3 Vol. u. m. 70%igen Alk.

Roure-Bertrand Fils[1]) fanden bei einem selbstdestillierten Öl: d_{15° 0,8980, α_D — 4° 20′, V. Z. 161,4, E. Z. nach Actlg. 203,0, löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Eigenschaften von Petitgrainölen verschiedener Herkunft.

Herkunftsland	d_{15°	α_D	S. Z.	E. Z.	% Ester
Kalabrien	0,8746	+ 18°	0,5	75,4	26,3
Spanien	0,8849	+ 8° 25′	—	81,7	28,6
Komoren	0,8664	+ 42° 45′	1,8	31,0	10,9
Jamaica[2])	0,8846	— 6° 30′	—	82,0	28,7
Westindien . . .	0,8531	+ 43° 36′	1,2	6,1	2,1
Südamerika[3]) . . .	0,887	+ 2°	—	—	36,5
Syrien[4])	0,8857	— 3° 24′	—	—	27,1

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 42.

[2]) Es ist dies vielleicht dasselbe Öl, über das das Imperial Institute in London (Bull. Imp. Inst. **11** [1913], 437) berichtet, und das die Konstanten zeigte: d_{15° 0,8884, α_D — 6° 45′, löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Es enthielt 31,6 % freie und 55,65 % veresterte Alkohole. Schimmel & Co. (Bericht April **1914**, 78) äußern sich über das Öl folgendermaßen: „Bemerkenswert ist die verhältnismäßig starke Linksdrehung, denn bei der größtenteils aus Paraguay stammenden Handelsware liegt die Drehung zwischen + 5° und — 2° 43′. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß das Destillationsmaterial hauptsächlich aus Blättern bestand, wenigstens haben vor Jahren von Charabot und Pillet (Bull. Soc. chim. III. **21** [1899], 74) ausgeführte Versuche gezeigt, daß man aus Blättern der bitteren Orange stärker linksdrehende Öle erhält."

[3]) J. C. Umney u. C. T. Bennett, Pharmaceutical Journ. **72** (1904), 217.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 26.

Zwei von D. B. Dorronsoro[1]) untersuchte spanische Petitgrainöle aus Sevilla waren grünlichgelbe, durchsichtige und schwach saure Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol lösten: d_{15° 0,8818 und 0,8845; α_{D20° + 6° 24′ und + 6° 48′; n_{D20° 1,4662 und 1,4661; löslich in 2 und 1,25 Vol. 80 %igen Alkohols; S. Z. 3,07 und 4,53; E. Z. 72,46 und 80,37 (entsprechend einem Estergehalt [Linalylacetat] von 25,36 % und 28,13 %); E. Z. nach Actlg. 180,36 und 182,42 (entsprechend einem Gehalt an Gesamtalkohol [$C_{10}H_{18}O$] von 57,32 % und 58,08 %, an freiem Alkohol von 32,24 % und 30,38 %.

Ein von L. Amoretti[2]) untersuchtes italienisches Petitgrainöl von der Riviera di Levante, das dort in kleinen Mengen mit einer Ausbeute von 0,25 bis 0,4 % gewonnen wird, hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,8986, α + 0,58°, n_{D20° 1,4631, löslich in 2,8 Vol. 70 %igen Alkohols bei 10°, Ester 48,3 %, Gesamtalkohol 73,2 % (durch Formylieren bestimmt)[3]).

Bei einem kalabresischen Petitgrainöl wurde von M. A. Albricci[4]) gefunden: d_{15° 0,8971, α_D — 6,12°; V. Z. 214,6 = 75,10 % Linalylacetat, Citralgehalt 0,49 %, löslich in 1,3 Vol. 80 %igen Alkohols.

Ein Petitgrainöl, das in Suchum (Kaukasus) mit 0,23 % Ausbeute aus den frischen Blättern von *Citrus bigaradia* Risso gewonnen worden war, hatte nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[5]) folgende Konstanten: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,864, α_D — 7,07°, n_{D20° 1,4563, mischbar mit 90 %igem Alkohol, S. Z. 0,62, E. Z. 192,35, E. Z. nach Actlg. 228,35 (entsprechend 63,06 % Gesamtlinalool und 10,17 % freiem Alkohol).

Über ein in seinen Eigenschaften dem oben aufgeführten westindischen ähnliches Öl berichten Schimmel & Co.[6]): d_{15° 0,8578; α_D + 42° 55′; n_D 1,47299; S. Z. 1,2; E. Z. 10,3. Nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,4 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols.

[1]) Memorias de la Real Academia di Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29**, 1919.

[2]) Profumi italici **3** (1925), 349.

[3]) Genauere Angaben werden nicht gemacht.

[4]) Parf. moderne **10** (1926), 252; Chem. Zentralbl. **1927**, I. 655.

[5]) Riechstoffindustrie **1926**, 188.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 78.

Der Einfluß der Witterung auf die Bildung und Zusammensetzung des Petitgrainöls ist von Jeancard und Satie[1]) für die Jahre 1901 bis 1903 untersucht worden.

Zusammensetzung. Pyrrol und Furfurol. Die Dämpfe des bei der Destillation zuerst übergehenden Ölanteils färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot[2]), eine Reaktion, die auf Pyrrolverbindungen schließen läßt[3]). Außerdem enthalten die niedrigst siedenden Anteile Furfurol (Farbreaktion mit salzsaurem Anilin)[3]).

Camphen. Beim Behandeln der Fraktion 160 bis 170° mit Eisessig-Schwefelsäure trat der Geruch nach Isoborneol auf; Kristalle dieser Verbindung konnten nicht erhalten werden[4]).

β-Pinen. Die Fraktion vom Sdp. 167 bis 170° ($d_{15°}$ 0,8474; $\alpha_D - 7°10'$), mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert, lieferte in guter Ausbeute das in glänzenden Blättchen kristallisierende Natriumsalz der Nopinsäure, aus dem durch Zerlegen mit Schwefelsäure die Nopinsäure vom Smp. 126 bis 127° gewonnen wurde. Zum weitern Nachweis diente die Darstellung des Nopinons aus der Nopinsäure, das sich mit Benzaldehyd leicht zu der Benzylidenverbindung $C_9H_{12}O:CHC_6H_5$ vom Smp. 107° kondensieren ließ[5]).

Dipenten und Limonen. Walbaum und Hüthig[4]) wiesen Dipenten durch das Tetrabromid (Smp. 125°) nach, während nach F. Tiemann und F. W. Semmler[6]) Limonen in dem Öl enthalten ist. E. Charabot und L. Pillet[7]) haben gefunden, daß das nur aus Blättern und Zweigen destillierte Petitgrainöl kein Limonen enthält, daß also das manchmal anwesende d-Limonen von den mitverarbeiteten kleinen Früchten herrührt.

l-Linalool, das sowohl frei als auch als Ester vorhanden ist, wurde zuerst von Tiemann und Semmler in dem Öl nach-

[1]) Bull. Soc. chim. III. **29** (1903), 1089.

[2]) H. u. E. Erdmann, Berl. Berichte **32** (1899), 1217.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 66.

[4]) H. Walbaum u. O. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1902), 321. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 77.

[6]) Berl. Berichte **25** (1892), 1186.

[7]) Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 74.

gewiesen. Dieser Befund ist später von Walbaum und Hüthig durch Darstellung des bis dahin unbekannten, bei 65° schmelzenden Phenylurethans des Linalools bestätigt worden.

d-α-Terpineol. (Smp. 34°; Phenylurethan, Smp. 112°)[1].

Nerol. H. von Soden und O. Zeitschel[2]) fanden im Petitgrainöl etwa 2% dieses Alkohols.

Geraniol ist frei und als Acetat zugegen[3]). (Diphenylurethan, Smp. 82°; Analyse des Silbersalzes der Säure[4]).

Die höchst siedenden Anteile des Petitgrainöls enthalten nicht näher untersuchte Sesquiterpene[1]). Die blaue Fluorescenz des Öls rührt höchstwahrscheinlich von Anthranilsäuremethylester her[5]). Durch Ausschütteln der um 200° siedenden Fraktion mit verdünnter Schwefelsäure erhielten Walbaum und Hüthig Spuren eines stark basisch riechenden, wahrscheinlich den charakteristischen Petitgraingeruch bedingenden Öls.

Die meisten der hier aufgeführten Verbindungen sind auch von Rutowski und Winogradowa in dem unter „Eigenschaften" erwähnten kaukasischen Petitgrainöl nachgewiesen worden.

Verfälschung und Prüfung. Petitgrainöl wird mit Pomeranzenöl, Citronenöl und Terpentinöl[6]) verfälscht. Diese Zusätze sind leicht zu erkennen durch die Erniedrigung des spez. Gewichts, Verminderung der Verseifungszahl und der Löslichkeit und endlich durch die Veränderung des Drehungsvermögens.

Von andern, schwieriger zu entdeckenden Verfälschungen sind beobachtet worden solche mit Äthyltartrat[7]), Ölsäure[7]) sowie mit Terpinylacetat[8]).

[1]) H. Walbaum u. O. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. **67** (1902), 321. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.

[2]) Berl. Berichte **36** (1903), 265. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 58.

[3]) J. Passy, Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 519.

[4]) Berl. Berichte **25** (1892), 1186.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.

[6]) Ebenda April **1908**, 78.

[7]) E. J. Parry, Chemist and Druggist **75** (1909), 410.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**; 90, **1925**, 58.

Statistisches. Über die Ausfuhr von Petitgrainöl aus Paraguay besteht nach amtlichen[1]) und privaten Mitteilungen folgende Statistik[2]):

1900 . .	9 545 kg	1912 . .	22 906 kg	1923[3]) . .	53 800 kg
1905 . .	7 078 „	1913 . .	32 922 „	1924[3]) . .	54 800 „
1908 . .	20 278 „	1917 . .	46 235 „	1925[3]) . .	66 500 „
1909 . .	20 820 „	1918 . .	36 163 „	1926[3]) . .	73 800 „
1910 . .	28 056 „	1919 . .	37 976 „	1927[4]) . .	76 760 „
1911 . .	18 901 „	1920 . .	73 875 „	1928[5]) . .	67 040 „

Die Ausfuhr nach den einzelnen Ländern zeigt die folgende Tabelle[3]) an.

	1923	1924	1925	1926	1927	1928
Frankreich . .	19520 kg	27720 kg	30480 kg	29920 kg	28880 kg	33880 kg
Deutschland .	1200 „	7280 „	5360 „	6320 „	5200 „	6240 „
England . . .	5360 „	2960 „	4500 „	6080 „	7040 „	5040 „
Übriges Europa	2120 „	4880 „	8760 „	5720 „	8680 „	7920 „
Ver. Staaten u. außereurop. Länder	25600 „	11960 „	17400 „	25760 „	26960 „	13960 „

Über die Größe der Produktion von Petitgrainöl in Frankreich sind sichere Zahlen nicht zu erhalten. Einen gewissen Anhalt gibt die bei Neroliöl wiedergegebene Veröffentlichung der Societé coopérative des propriétaires d'orangers des Alpes-Maritimes „Nerolium", aus der die Menge der in den Jahren 1910 bis 1922 verarbeiteten Zweige und Blätter zu ersehen ist. In Italien[6]) sollen jährlich gegen 500 kg Öl und in Spanien[7]) nur gegen 80 kg erzeugt werden.

605. Öl aus unreifen Pomeranzen.

H. Haensel[8]) erhielt aus unreifen, bittern sizilianischen Pomeranzen bei der Destillation 0,712% (α_D um $+49°$) und aus

[1]) Die amtlichen Exportlisten führen nicht immer die Nettogewichte, sondern vielfach nur die Bruttogewichte auf, oder weder das Reinnetto- noch das Bruttogewicht, sondern nur das Gewicht der Essenz plus der Tara der Blechbüchsenpackung.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 81.

[3]) Ebenda **1927**, 77; **1929**, 73.

[4]) Ebenda **1928**, 73.

[5]) Ebenda **1929**, 73.

[6]) Ebenda **1924**, 36.

[7]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 83 u. 53.

[8]) Pharm. Ztg. **51** (1906), 352.

spanischen 0,372% (α_D um +58°) Öl. Das Öl enthält ziemliche Mengen einer Pyrrolverbindung, so daß sich, auch ohne Fraktionierung, ein in die Dämpfe getauchter, mit Salzsäure angefeuchteter Fichtenspan blaurot färbt[1]). Der Hauptbestandteil des Öls ist Limonen[2]).

606. Öl von Citrus hystrix.

ÖL DER FRUCHTSCHALEN.

Ein in Buitenzorg aus den Fruchtschalen der *„Djeroek poeroet"* (*Citrus hystrix* DC.; *C. papedia* Miq.) in einer Ausbeute von 4% destilliertes Öl zeigte die Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,942, α + 9°. Es enthielt 40% Citral[3]).

Ein Muster, das Dr. A. W. K. de Jong aus Buitenzorg der Firma Schimmel & Co. gegeben hatte, war offenbar mit diesem Öl identisch, aber inzwischen stark verharzt, wie vor allem aus dem bedeutend höheren spezifischen Gewicht hervorgeht: $d_{15°}$ 0,9654, α_D + 7° 18', $n_{D20°}$ 1,48277, löslich in 1 Vol. u. m. 80%igen Alkohols. Das blaßgelbe Öl roch citronenartig.

Einer von de Jong[4]) aufgezeichneten Mitteilung des Residenten von Ponogoro (soll wohl heißen Ponorogo) zufolge gewinnen die Einheimischen aus den Schalen von *Djeroek-poeroet* auf Java in der folgenden primitiven Weise ein ätherisches Öl: In einem irdenen, zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllten Topf wird das Wasser zum Sieden erhitzt. Hierauf füllt man den Topf mit den Schalen, verschließt ihn mit einem Deckel in der Weise, daß man die Lücken zwischen Deckel und Topf mit Lehm ausfüllt, und verkleinert das Feuer. Der Dampf mit dem ätherischen Öl kann durch zwei am oberen Teil des Topfes angebrachte Bambusrohre entweichen, die zur Kühlung durch ein Gefäß mit Wasser gehen. Am Ende der Rohre wird das Destillat in einer ähnlichen Vorrichtung aufgefangen, wie man sie bei der Gewinnung von Canangaöl auf Java braucht (Weinflaschen, die am Boden eine kleine Öffnung haben und in ein mit Wasser gefülltes, kupfernes Gefäß gestellt werden, vgl. Bd. II, S. 583).

Das so gewonnene Öl ist kein Handelsartikel und wird nur von den Eingeborenen verwendet.

---

[1]) E. u. H. Erdmann, Berl. Berichte **32** (1899), 1217.

[2]) Pharm. Ztg. **51** (1906), 352.

[3]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1909**, 64; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 50.

[4]) De aetherische oliën leverende planten van Nederlandsch Oost-Indië en de bereiding van haar oliën. Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut Nr. 7.

ÖL DER BLÄTTER.

Nach B. T. Brooks[1]) liefern die Blätter nicht mehr als 0,08 % ätherisches Öl von den Eigenschaften: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,9150, α_D 10,50°, n_{D30° 1,4650, V. Z. 50,2. Es riecht ähnlich wie das Pompelmusblätteröl.

607. Öl von Citrus trifoliata.

Ein chinesisches Neroliöl, das aus den Blüten von *Citrus trifoliata* L. (*C. triptera* Desf.; *Aegle sepiaria* DC.)[2]) gewonnen sein soll, beschreiben J. C. Umney und C. T. Bennett[3]).

Das gelbbraune Öl roch eigentümlich süßlich, zeigte sehr schwache blaue Fluorescenz und hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,850, α_D + 35°; sein Estergehalt betrug 4,97 % (als Linalylacetat berechnet), sein Gesamtalkoholgehalt 25,17 % (berechnet als Linalool). Nach Angabe der Verfasser enthält das Öl Limonen, Camphen, Linalool, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester und ein Paraffin; wie der Nachweis dieser Körper geführt worden ist, wird nicht mitgeteilt.

608. Öl von Citrus reticulata.

Nach Brooks[4]) läßt sich auf den Philippinen aus den Schalen der dort „*Naranjita*" genannten Früchte von *Citrus reticulata* Blanco ein Öl gewinnen, das fast identisch mit dem italienischen Orangenöl ist. *Citrus reticulata* wird gewöhnlich als synonym mit *C. aurantium* L. betrachtet, doch ist dies, wie Brooks meint, nicht richtig. Das aus den grünen Schalen gepreßte Öl zeigte die Eigenschaften: α_{D30° 90,85° (+ ?), n_{D30° 1,4700, E. Z. 8,0, Verdampfungsrückstand 2,25 bis 2,4 %. Es enthielt rund 92 % Limonen, etwa 0,3 % eines wachsartigen Stearoptens vom Smp. 116 bis 117°, 0,5 % einer Säure (vielleicht Butter- oder Caprylsäure), sowie Spuren eines Phenols.

Eine andre auf den Philippinen angebaute *Citrus*-Art ist *Citrus aurantium* Blanco (vielleicht synonym mit *C. auran-*

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A. 349.

[2]) *Citrus trifoliata* wird als Unterlage für andre *Citrus*-Arten empfohlen. Uphof, Tropenpflanzer 31 (1928), 435.

[3]) Pharmaceutical Journ. 69 (1902), 146.

[4]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A. 345.

tium L.), deren Früchte „*Cajel*" genannt werden. Für die Ölgewinnung sind diese nicht geeignet, da die Ausbeute zu klein ist. Das Öl hat die Eigenschaften: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,8390, n_D 1,4675, V. Z. 8,5.

Die botanische Stellung der beiden *Citrus*-Arten ist noch näher festzustellen.

Familie: BURSERACEAE.

609. Myrrhenöl (Heerabol-Myrrhenöl).

Oleum Myrrhae. — Essence de Myrrhe. — Oil of Myrrh.

Die Myrrhe ist der ursprünglich im Rindenparenchym enthaltene, emulsionsartige, an der Luft eingetrocknete Saft mehrerer Arten der Gattung *Commiphora.* Diese Sträucher wachsen teils wild, teils werden sie in den Küstenländern des roten Meeres [1]), besonders an der Somaliküste Ostafrikas, kultiviert und gedeihen [2]) in manchen Teilen Arabiens bis nach Persien zu.

Die Meinungen über die zahlreichen Myrrhensorten und über deren botanische Herkunft sind noch geteilt. Als Stammpflanzen werden von den einzelnen Forschern eine Anzahl von Arten [3]) angegeben.

Von den vielen Sorten der Droge, die sich wegen ihrer verschiedenen Abstammung und wegen ihrer örtlichen Herkunft in ihren Eigenschaften beträchtlich unterscheiden, sind ätherische Öle nur von zweien, nämlich der Heerabol- und der Bisabol-Myrrhe, beschrieben worden.

Herkunft. Die offizinelle oder Heerabol-Myrrhe, von Holmes [4]) auch als bittere Myrrhe bezeichnet, kommt aus dem südlichen Arabien und den Küstengegenden der Somaliländer. Über die Stammpflanze schreibt A. Tschirch in seinem Werke „Die Harze und die Harzbehälter" II. Aufl. Leipzig 1906, S. 891: „Ich glaube,

---

[1]) E. Meyer, Botanische Erläuterungen zu Strabons Geographie. Königsberg 1852, S. 139.

[2]) Dymock, Materia medica of Western India. Bombay 1885, S. 155.

[3]) Engler-Gilg, Syllabus der Pflanzenfamilien, IX. u. X. Aufl., Berlin 1924, S. 251. — Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, III. Teil, 4. Abt., S. 255. — G. Schweinfurt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **3** (1893), 237. — E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. **61** (1898), 547; **76** (1906), 254; **91** (1913), 116.

[4]) Perfum. Record **15** (1924), 4.

daß es verfrüht ist, irgendeine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist nur, daß eine *Commiphora*-Art Nordostafrikas die Droge liefert". An andrer Stelle (S. 394) sagt derselbe Forscher, daß *C. myrrha* (Nees) Engler var. *Molmol* Engler die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, die Stammpflanze der Myrrhe zu sein. E. Gilg und W. Brandt geben in ihrem Lehrbuch der Pharmakognosie (III. Aufl. Berlin 1922, S. 212) als Stammpflanzen *Commiphora abyssinica* Engler und *C. Schimperi* und (wahrscheinlich) andere Arten der Gattung an.

Die Heerabol-Myrrhe ist von andern Sorten dadurch zu unterscheiden, daß ihr Auszug mit Petroläther durch Bromdämpfe, unter Trübung und Abscheidung von violetten Flocken, eine rote Färbung annimmt. Diese Farbreaktion ist auch dem ätherischen Öl[1]), das bei der Destillation in einer Ausbeute von 2,5 bis 10 % gewonnen wird, eigentümlich.

Eigenschaften. Das Myrrhenöl des Handels ist dickflüssig, von gelber bis grünlicher oder bräunlicher Farbe und hat einen starken Myrrhengeruch. d_{15° 0,988 bis 1,024; α_D —29 bis —93°; n_{D20° 1,5196 bis 1,5274; S. Z. 0,8 bis 6; E. Z. 16 bis 40; E. Z. nach Actlg. 32 bis 78; löslich in etwa 7 bis 10 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Die Lösung ist in ganz vereinzelten Fällen schwach getrübt. Ein von Schimmel & Co. destilliertes Öl hatte etwas abweichende Eigenschaften: d_{15° 0,9600, n_{D20° 1,51112.

Zusammensetzung. Eine von Ruickholdt ausgeführte Elementaranalyse, die auf $C_{10}H_{14}O$ annähernd stimmende Zahlen geliefert hatte, veranlaßte Flückiger[2]), das Öl auf Carvon zu prüfen. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieser Körper im Myrrhenöl nicht enthalten ist.

Später hat K. Lewinsohn[3]) drei Handelsöle und ein von ihm selbst aus Heerabol-Myrrhe destilliertes Öl[4]) untersucht und dabei eine Anzahl Bestandteile aufgefunden.

---

[1]) Ältere Literatur: Brandes, Bucholz Taschenbuch für Scheidekünstler u. Apotheker **1819**, 125. — Braconnot, Journ. de Pharm. II. **15** (1829), 288. — Bonastre, Buchners Repert. f. d. Pharm. **34** (1830), 293. — Ruickholdt, Arch. der Pharm. **91** (1845), 10. — Bley u. Diesel, ebenda **91** (1845), 304.

[2]) Berl. Berichte **9** (1876), 471.

[3]) Arch. der Pharm. **244** (1906), 412.

[4]) Lewinsohn vermutet, daß in den Fabriken zur Erzielung größerer Ausbeuten zu dem Destillationsrückstand, sobald mit Wasserdämpfen kein Öl

Cuminaldehyd, $C_{10}H_{12}O$ (bis zu 1 %), Sdp. 116° (12 mm) (Oxim, Smp. 56°; Semicarbazon, Smp. 201°). Die Oxydation mit Permanganat lieferte Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$, Smp. 114 bis 115°.

Von Säuren wurden mit Bestimmtheit nur Essigsäure und Palmitinsäure (Smp. 62°) nachgewiesen. Beide finden sich in alten Ölen in freier Form, während frisch destilliertes Myrrhenöl die Säuren als Ester enthält.

Phenole sind gegen 1 % anwesend. In allen vier Ölen wurde Eugenol (etwa 0,23 %; Benzoylverbindung, Smp. 69°) und eine geringe Menge m-Kresol gefunden.

Die fraktionierte Destillation über Natrium lieferte vier Kohlenwasserstoffe (Terpene) der Formel $C_{10}H_{16}$, von denen drei charakterisiert wurden; d-Pinen[1]) (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolbenzylamin und Nitrolpiperidin); Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°); Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°); der vierte Kohlenwasserstoff (α_D + 80°, Tetrabromid, Smp. 115° und Monochlorhydrat, Smp. 6°), konnte nicht identifiziert werden.

Aus alten Ölen wurde durch Petroläther ein Harz abgeschieden, das sich zu einem Kohlenwasserstoff reduzieren ließ. Dieser lieferte ein kristallisierendes Salzsäureanlagerungsprodukt (Smp. 115 bis 117°), das von Lewinsohn vermutungsweise als Cadinendihydrochlorid angesprochen wird. Das Sesquiterpen siedet bei 163 bis 168° (12 mm); $d_{20°}$ 0,926; $[\alpha]_{D20°}$ + 22,75°. Ein andres Sesquiterpen vom Sdp. 151 bis 154° (15 mm), $d_{21°}$ 0,911, $[\alpha]_D$ + 30,4°, war mit keinem bekannten identisch.

Fast gleichzeitig ist das Myrrhenöl auch von O. von Friedrichs[1]) untersucht worden. Durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung wurden Ameisensäure und Essigsäure isoliert, ferner eine nichtflüchtige Säure vom Smp. 159°, über deren Natur nichts Näheres feststeht, und die aus einem in der Droge ent-

---

mehr übergeht, 1 ‰ Kaliumhydroxyd (Vgl. A. Tschirch u. W. Bergmann, Arch. der Pharm. **243** [1905], 641) zugefügt und dann weiter destilliert wird. In der Fabrik von Schimmel & Co. wird ein derartiges Verfahren nicht ausgeübt.

[1]) O. von Friedrichs (Arch. der Pharm. **245** [1907], 432) fand in einem von ihm untersuchten Öl kein Pinen, konnte aber dies Terpen in einem andern, von Schimmel & Co. bezogenen nachweisen. Daraus zieht er den kühnen Schluß, daß bei der Fabrikation Terpentinöl zugesetzt worden sei, was natürlich nicht der Fall ist. Pinen ist demnach ein normaler Bestandteil des Myrrhenöls.

haltenen Ester stammen muß. Zur Isolierung von Phenolen wurde das Öl mit 5%iger Natronlauge behandelt. Eugenol konnte nicht festgestellt werden. Die Hauptmenge des Phenolgemisches bestand aus m-Kresol (Tribromid, Smp. 82°). Mit Hilfe der Bisulfitverbindungen oder mit sulfanilsaurem Barium wurden Cuminaldehyd und Zimtaldehyd nachgewiesen.

Das von Säuren, Phenolen und Aldehyden befreite Öl wurde mit alkoholischem Kali verseift. Phenolester wurden nicht aufgefunden, dagegen eine Myrrholsäure genannte, in kleinen, gelben Kristallen vom Smp. 236° kristallisierende Estersäure $C_{16}H_{21}O_3 \cdot COOH$.

Das übrige, noch intensiv nach Myrrhe riechende Öl wurde fraktioniert destilliert. Eine farblose, terpentinartig riechende Fraktion vom Sdp. 130 bis 136° (16 mm) hatte folgende Eigenschaften: d_{20° 0,943, α_D —14°12′, n_{D20° 1,5125, Mol.-Refr. 64,98. Es schien demnach ein tricyclisches Sesquiterpen mit zwei Brücken- und einer Äthylenbindung vorzuliegen, das Heerabolen benannt wurde. Für ein Sesquiterpen dieses Sättigungsgrades berechnet sich die Mol.-Refr. 64,45. Ein gut charakterisiertes Bromid konnte daraus nicht erhalten werden, ebensowenig ein festes Nitrosochlorid oder Nitrosat, dagegen lieferte das Sesquiterpen ein kristallisiertes Chlorhydrat, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, vom Smp. 98 bis 99°.

Durch Oxydation des Öls mit Sauerstoffgas in Petrolätherlösung wurde ein amorpher Körper saurer Natur vom Smp. 130 bis 133° erhalten, der jedenfalls mit einem aus altem Öl durch Autoxydation entstandenen Körper, den Lewinsohn beobachtete, identisch ist oder zu ihm in naher Beziehung steht.

610. Bisabol-Myrrhen- oder Opopanaxöl.

Herkunft. Die Bisabol- oder Bissabol-Myrrhe, auch *„Habaghadi“* oder *„Habbak Haddi“* genannt, kommt aus dem Innern der Somaliländer und ist identisch mit dem jetzt im Handel befindlichen Burseraceen-Opopanax [1]). Die Stammpflanze der Bisabol-Myrrhe (von Holmes als wohlriechende oder süße Myrrhe bezeichnet) ist *Commiphora erythraea* var. *glabrescens* Engler.

[1]) Das echte Opopanax stammt von einer Umbellifere, vermutlich von *Opopanax chironium* Koch. Die häufig gebrauchte Schreibweise Opoponax ist weniger richtig.

Über die Droge schreibt Holmes[1]): Obwohl die süße Myrrhe seit Moses Zeiten, wenn nicht schon früher, ein beliebter Handelsartikel im Morgenlande war und in China seit uralter Zeit bis heute überall verwendet wurde, ist sie in Europa so wenig bekannt, daß sie auf dem Londoner Markt vor einigen Jahren als Opopanax oder eine Art von Bdellium angeboten werden konnte. In einem Buche von Dr. R. E. Drake-Brockman über Britisch-Somali-Land wird angeführt, daß die Bisabol-Myrrhe, ein hoher Baum, nur in den westlichen Distrikten des Somali-Landes (Haud, Nogal und Ogaden) zu finden ist. Die Somal bringen die unverfälschte Droge „*Hadi*" in Häuten verpackt während der Wintermonate nach Berbera, wo von November bis Februar der große Jahrmarkt stattfindet. Dort wird die Bisabol-Myrrhe von Käufern aus Aden, Makalla, Indien und Sansibar zusammen mit echter Myrrhe gekauft. Bei weitem der größte Teil der Bisabol-Myrrhe gelangt entweder direkt oder indirekt via Sansibar oder Makalla nach China, wo sie zur Bereitung der Räucherrohre (joss sticks) in den Tempeln und an Stelle von Weihrauch Verwendung findet. In Aden und Bombay, wo Myrrhe und Weihrauch ihrer Qualität nach ausgesucht und verkauft werden, scheinen die Händler auch die billigere Bisabol-Myrrhe zum Strecken der Heerabol-Myrrhe zu nehmen. Jedenfalls enthält Myrrhe aus Aden und Bombay öfter Stücke von *Hadi* ebenso wie von *Bdellium*. — Holmes nimmt an, daß die in der Bibel erwähnte Myrrhe Bisabol-Myrrhe gewesen ist. — Auch die Rinde des Bisabol-Baumes wird von den Somal-Frauen gesammelt und wegen ihres angenehmen Aromas und ihrer medizinischen (keimtötenden) Eigenschaften im Innern der Hütten zu Räucherungen verwendet.

Die Bisabol-Myrrhe gibt die für die Heerabol-Myrrhe angeführte Farbreaktion mit Bromdampf nicht, ist aber an der folgenden zu erkennen. Mischt man 6 Tropfen des Petrolätherauszuges der Bisabol-Myrrhe (1 : 15) mit 3 ccm Eisessig und schichtet diese Flüssigkeit auf 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungsfläche eine rosarote Zone, und nach kurzer Zeit wird die ganze Eisessigschicht rosa gefärbt[2]). Die

[1]) Perfum. Record **15** (1924), 4.

[2]) Tucholka, Arch. der Pharm. **235** (1897), 289.

Heerabol-Myrrhe gibt bei gleichen Versuchsbedingungen eine nur ganz schwache Rosafärbung der Eisessigschicht. Die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ist grün.

Das ätherische Öl zeigt (1:40 in Petroläther gelöst) dieselbe Reaktion, aber in viel schwächerem Maße. Bisabolen gibt auf diese Weise jedoch keine Färbung.

Bei der Destillation liefert die Bisabol-Myrrhe 5 bis 10 % Öl von grüngelber Farbe und angenehmem, balsamischem Geruch; an der Luft verharzt es sehr schnell.

Eigenschaften. d_{15° 0,870 bis 0,905; α_D — 8 bis — 14°; n_{D20° 1,489 bis 1,494; S. Z. bis 3,7; E. Z. 7 bis 20; E. Z. nach Actlg. 37 bis 55. Zur Lösung, die vereinzelt geringe Opalescenz bis Trübung zeigt, sind zwischen 1 und 10 Vol. 90 %igen Alkohols erforderlich.

Das von W. Tucholka[1]) untersuchte Öl (s. Zusammensetzung), das er in einer Ausbeute von 7,8 % aus dem Harze erhalten hatte, war dünnflüssig und von hellgelber Farbe. d_{21° 0,8836; α_D — 14° 20′; es siedete von 220 bis 270°.

Zusammensetzung. Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Öls gewann Tucholka in einer Ausbeute von 6,5 % ein bei 79,3° schmelzendes, optisch aktives Chlorhydrat ($[\alpha]_D$ — 35° 17′ in Chloroformlösung)[2]), das beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung ein Sesquiterpen lieferte, das Bisabolen genannt wurde, und das später noch in einer großen Anzahl ätherischer Öle (siehe Bd. I, S. 372) aufgefunden worden ist.

Auch Schimmel & Co.[3]) wiesen in einem selbstdestillierten Öl Bisabolen (Trichlorhydrat, Smp. 80°) nach.

Für die aus dem Öl isolierte, über Natrium destillierte Bisabolenfraktion geben L. Ruzicka und A. G. van Veen[4]) die Konstanten an: Sdp. 130 bis 135° bei 12 mm, $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ 0,875; n_{D20° 1,493.

Der zähflüssige, braune Destillationsrückstand[3]) wurde, um etwa vorhandene Sesquiterpenalkohole zu fassen, mit Phthal-

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Tucholka glaubte auf Grund seiner Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ein Dichlorhydrat $(C_{10}H_{16}2HCl)_2$ erhalten zu haben. Dies hat sich aber als unrichtig erwiesen. Bisabolen hat die Formel $C_{15}H_{24}$, ist also kein Terpen, sondern ein Sesquiterpen und bildet ein Trichlorhydrat $C_{15}H_{24}3HCl$.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 69.

[4]) Liebigs Annalen **468** (1929), 137.

säureanhydrid auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt, in der üblichen Weise verarbeitet, lieferte eine Phthalestersäure, die, mit alkoholischem Kali verseift, einen mit Wasserdampf äußerst schwer flüchtigen Alkohol abspaltete. Der nur in geringer Menge erhaltene Alkohol destillierte im Vakuum (2 mm) von 135 bis 137° als ein zähflüssiges, farbloses Öl von eigenartigem, an Opopanax erinnerndem Geruch. Mit Phenylisocyanat entstand ein kristallisierendes Phenylurethan, dessen Schmelzpunkt jedoch trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht konstant wurde. Anscheinend lag ein Gemenge mehrerer Alkohole vor.

611. Mekkabalsamöl.

Der Mekka- oder Gileadbalsam *(Balsamum de Mecca vel gileadense seu judaicum vel Opobalsamum verum)* ist das aus den Zweigspitzen oder Einschnitten ausfließende Sekret der im südwestlichen Arabien und im Somaliland vorkommenden *Commiphora opobalsamum* (L.) Engl.

Der Balsam spielte in der Medizin des Orients eine große Rolle, ist aber wohl selten oder nie in reinem Zustand in den europäischen Handel gekommen, weshalb die Ergebnisse der wenigen Untersuchungen mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Das ätherische Öl des Balsams ist zuerst von J. B. Trommsdorff[1]) dargestellt worden, der in den Besitz von angeblich reinem, in kegelförmigen Bleiflaschen verpacktem Balsam gekommen war. Bei der Destillation mit Wasser wurden 40 % eines nach Citronen- und Rosmarinöl duftenden Öls erhalten. Bonastre[2]) gibt wenige Jahre später die Ausbeute auf nur 10 % an. A. Baur[3]) beschreibt das Öl, das er ebenfalls durch Wasserdampfdestillation gewonnen hat, als terpentinartig riechende Flüssigkeit, deren Hauptmenge von 153 bis 157° (unkorr.) überging.

612. Weihrauch- oder Olibanumöl.

Oleum Olibani. — Essence d'Oliban. — Oil of Frankincense.

Herkunft und Gewinnung. Der Weihrauch wird von *Boswellia Carterii* Birdw. und andern Arten der Gattung *Boswellia* im

[1]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **16**, I (1828), 62.
[2]) Journ. de Pharm. **18** (1832), 333.
[3]) Arch. der Pharm. **233** (1895), 240.

Somalilande und in Südost-Arabien gewonnen. Wird die Rinde der Weihrauchbäume angeschnitten, so tritt eine weiße Emulsion heraus, die nach einiger Zeit erstarrt und dann gelbe Körner (Tränen oder Tropfen) bildet, die von den Stämmen abgelöst oder vom Boden aufgelesen werden.

Über die Gewinnung und den botanischen Ursprung des Weihrauchs macht E. M. Holmes[1]) Mitteilungen. Die für Weihrauch geläufige Bezeichnung *Olibanum* rührt von dem hebräischen Wort *„Lebonah"* her, das soviel wie Milch bedeutet. Auch das chinesische Wort für Weihrauch *(„Ju-siang")* heißt Milch.

Die Stammpflanze wurde um die Mitte des vorigen Jahrhunderts von Carter entdeckt und später von Birdwood nach ihm *Boswellia Carteri* benannt. Es gibt aber auch noch andere *Boswellia*-Arten oder Varietäten, die Weihrauch liefern, von denen Holmes *B. Bhaw-Dajiana* Birdw. und *B. Frereana* Birdw. erwähnt. Von den Somalis wird der Weihrauch *Beyo* oder *Hanji-beyo* genannt. Die Araber unterscheiden *Loban Dakar* (*Mohor* oder *Mohur* der Somalis) von *B. Carteri* und *Loban Maida* (*Yehar* der Somalis) von *B. Frereana*. Die verschiedenen Weihrauchsorten unterscheiden sich durch Farbe, Größe der Tränen usw. Carter, der Südarabien in den Jahren 1844 bis 1846 bereist hat, beschreibt das Einsammeln des Weihrauchs und gibt an, daß der Gummi aus Einkerbungen erhalten wird, die in den Monaten Mai und Dezember angebracht werden; es sieht anfangs wie Milch aus und erstarrt bald. Die *Loban Maida* genannte Sorte, *Boswellia Frereana*, wird im Somaliland gesammelt, scheint aber noch nie destilliert worden zu sein.

Der Weihrauch gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 5 bis 9 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Weihrauchöl ist farblos oder gelblich und riecht angenehm balsamisch und schwach citronenartig. $d_{15°}$ 0,872 bis 0,892; während die früheren Öle linksdrehend waren, bis 17° (vgl. I. Auflage dieses Buches), sind die seit 1903 destillierten Öle rechtsdrehend, α_D bis $+35°$, was darauf hindeutet, daß das Harz jetzt vorwiegend von einer andern Gattung oder Art gesammelt wird als früher; $n_{D20°}$ 1,471 bis 1,482; S. Z. bis 3; E. Z. 5 bis 16; E. Z. nach Actlg. 28 bis 48; löslich in 3,5 bis 6 Vol. 90 %igen Alkohols, manchmal mit geringer Trübung.

Zusammensetzung. Das linksdrehende (siehe unter Eigenschaften) Weihrauchöl geht bei der Destillation hauptsächlich um 162° über[2]). Nach mehrmaligem Fraktionieren wird ein

[1]) Perfum. Record 7 (1916), 78.

[2]) J. Stenhouse, Liebigs Annalen 35 (1840), 306.

linksdrehender, von 157 bis 160° siedender Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ erhalten, der mit Salzsäure ein bei 127° schmelzendes Monochlorhydrat[1]), mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 100 bis 101° schmelzendes Nitrosochlorid liefert. Dieses wird beim Kochen mit alkoholischem Kali glatt in das bei 130° schmelzende Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ übergeführt, woraus hervorgeht, daß das Terpen vom Sdp. 157 bis 160° (das Oliben von Kurbatow) l-α-Pinen ist[2]). Die zwischen 177 und 179° siedende Fraktion liefert beim Bromieren Dipententetrabromid[2]). Der zweite Bestandteil des Öls ist also Dipenten. Da Weihrauchöl mit Natriumnitrit und Eisessig die Phellandrenreaktion gibt, so ist Phellandren das dritte im Öl enthaltene Terpen[3]). In den höchstsiedenden Anteilen ist Cadinen[4]) nachgewiesen worden.

Die Terpene eines rechtsdrehenden Öls ($d_{15°}$ 0,8775; α_D + 19°18′; $n_{D20°}$ 1,47245; S. Z. 1,8; E. Z. 7,5) sind von Schimmel & Co.[5]) untersucht worden. Aus 6 Kilo Öl wurden durch Fraktionieren erhalten 4,71 Kilo Terpene und 1,29 Kilo höher siedende Produkte. Von den Terpenen sotten 92 % von 156 bis 161°, etwa 5 % von 161 bis 163° und rund 4 % von 163 bis 181°. In der Fraktion vom Sdp. 156 bis 157° ($d_{15°}$ 0,862 bis 0,863; α_D + 30°58′) wurden dl- und d-α-Pinen durch das Nitrosochlorid und Nitrolpiperidin (Smp. 118°) sowie durch Oxydation zu Pinonsäure (Sdp. 170 bis 175° bei 7 mm; Smp. der aktiven Säure 69 bis 70°; Smp. der inaktiven 104°) nachgewiesen. In allen Fraktionen vom Sdp. 158 bis 164° wurde Camphen durch die Überführung in Isoborneol vom Smp. 210 bis 211° festgestellt. Dipenten wurde durch das Tetrabromid vom Smp. 124° und p-Cymol durch Behandlung der letzten Fraktion mit Permanganat erkannt (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156°). β-Pinen, Phellandren und Terpinen waren nicht zugegen. 99 % der Terpenfraktion bestanden aus α-Pinen und Camphen und nur 1 % aus Dipenten und Cymol.

Die Ergebnisse der mehrfachen Untersuchungen der sauerstoffhaltigen Bestandteile des Weihrauchöls sind widerspruchsvoll und noch ungeklärt, was wohl seinen Grund darin haben

[1]) A. Kurbatow, ebenda **173** (1874), 1.
[2]) Wallach, ebenda **252** (1889), 100.
[3]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[4]) Wallach, Liebigs Annalen **271** (1892), 297.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 96.

mag, daß von Ölen ausgegangen wurde, die nicht von derselben Art der Gattung *Boswellia* stammten.

H. Haensel[1]) fand im Weihrauchöl einen von ihm Olibanol genannten Alkohol $C_{26}H_{44}O$, der ein zähflüssiges, im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl von angenehmem Weihrauchgeruch darstellt. Sdp. 205 bis 212° (17 mm); 333 bis 334° (751 mm); $d_{20°}$ 0,9570 bis 0,9596; α_D — 65,05° bis — 71,50°.

Ganz andere Eigenschaften hat die von E. Fromm und R. Klein[2]) ebenfalls Olibanol genannte Verbindung, die aus terpenfreiem Weihrauchöl durch Destillation im Vakuum erhalten war, und die wiederum nicht identisch ist mit dem von E. Fromm und E. Autin[3]) durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gewonnenen Olibanol.

Das im Öl ursprünglich enthaltene α-Olibanol $C_{10}H_{16}O$ (Sdp. 117 bis 119° bei 20 mm und 210 bis 211° bei gewöhnlichem Druck; $d_{18°}$ 0,9504), gibt bei der Permanganat-Oxydation keine Pinonsäure. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht ein Dihydro-Olibanol $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 100 bis 102° [25 mm]; o-Nitrobenzoesäureester, Smp. 135 bis 137°).

α-Olibanol ist nicht identisch mit Verbenol oder mit Dihydroverbenon.

β-Olibanol entsteht durch Erhitzen der α-Verbindung über ihren Siedepunkt, also auch beim Fraktionieren des Weihrauchöls bei Atmosphärendruck. Sdp. 210 bis 211°.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung bildet sich aus dem β-Olibanol eine zweibasische flüssige Säure $C_{10}H_{16}O_4$. Über die Konstitution dieser Säure ist noch nichts bekannt. Außerdem entsteht aus dem Olibanol unter Absprengung eines Kohlenstoffatoms Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$. Daß hier wirklich Pinononsäure vorliegt, wurde durch die Behandlung mit Bromlauge dargetan, wobei sich Bromoform und Norpinsäure bildeten. Außerdem wurde die Pinononsäure durch Darstellung ihres Oxims (Smp. 187°) und Semicarbazons (Smp. 209°) gekennzeichnet.

Beim Versuch, β-Olibanol auf dieselbe Art zu reduzieren wie α-Olibanol, gewannen die Autoren neben harzigen Produkten nur das unveränderte Ausgangsmaterial.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1837; **1908**, II. 1437.

[2]) Liebigs Annalen **425** (1921), 213.

[3]) Ebenda **401** (1913), 253.

γ-Olibanol. Ein anderes terpenhaltiges Olibanumöl, das im Vakuum destilliert wurde, lieferte ebenfalls eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ (Sdp. 114 bis 116° [15 mm], $d_{18°}$ 0,9502). Diese Substanz, die sich nicht wie α-Olibanol reduzieren und in die β-Verbindung durch Erhitzen überführen ließ, gab bei der Oxydation eine flüssige Säure und reagierte nicht mit Semicarbazid. Auch nach fünfjähriger Aufbewahrung hatte sich in dem terpenhaltigen Weihrauchöl kein α-Olibanol gebildet[1]).

Aus der Oxydationsflüssigkeit des β-Olibanols wurde d-Borneol isoliert (Smp. 201 bis 202°), so daß man annehmen darf, daß in dem Olibanumöl verestertes Borneol vorhanden ist[2]).

613. Öl aus dem Harz von Boswellia serrata.

Herkunft. *Boswellia serrata* Roxb. ist ein in Britisch-Indien wachsender, mäßig hoher, dort „*Salai*"[3]) genannter Baum. Bei Verletzung[4]) scheidet er ein Gummiharz, den Boswellia-Terpentin, „*Salaigugul*"[3]) aus, das im Pandschab zweimal im Jahre gesammelt wird, und zwar im März aus im Oktober, und im Juni aus im März angebrachten Einkerbungen. Bei jedem Baum kann man jährlich auf eine Ernte von 2 lbs. Gummiharz rechnen. Es wird von den Eingeborenen bei der Behandlung von Rheumatismus und nervösen Krankheiten angewandt und dient auch als Beimischung zu gewissen Salben; in Gudscherat wird es bei religiösen Feierlichkeiten als Weihrauch verbrannt. Die Boswelliaharz-Ausfuhr ist gering; sie betrug 1913/14 778 cwts. im Werte von 1339 £ und war hauptsächlich für Deutschland und Österreich-Ungarn bestimmt.

Der Terpentin besteht aus einem Gemisch von einem ätherischen Öl (8 bis 9 %), Harz (55 bis 57 %) und Gummi (20 bis 23 %). Die Trennung der letztgenannten beiden Stoffe voneinander scheint noch nicht restlos geglückt zu sein.

Eigenschaften. Das Boswellia-Terpentinöl zeigte nach einer Bestimmung im Imperial Institute zu London die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8446, α_D + 31° 24′, E. Z. 2,6, E. Z. nach Actlg. 36,4. 89 %

[1]) Liebigs Annalen **425** (1921), 213.
[2]) Ebenda **401** (1913), 253.
[3]) Fowler und Malandkar, Journ. Ind. Inst. Sc. 4 (1921), 27.
[4]) Bull. Imp. Inst. **13** (1915), 351; **17** (1919), 159.

des Öls siedeten von 153 bis 160°, 11 % von 160 bis 180°. Es besitzt gut trocknende Eigenschaften und kann technisch verwertet werden.

Zusammensetzung. Ein von J. L. Simonsen[1]) untersuchtes Öl hatte die Konstanten: $d_{30°}$ 0,8475, $[\alpha]_{D30°}$ + 34,35°, n 1,4613, S. Z. 0, V. Z. 5,95, V. Z. nach Actlg. 26,4. Nach zwei Monaten hatte sich die Drehung des Öls etwas geändert ($[\alpha]_{D30°}$ + 33,9°).

Es enthielt als Hauptbestandteil d-α-Thujen, ein Terpen, das bisher in der Natur nicht aufgefunden worden war. In sehr geringen Mengen waren α-Pinen und d-α-Phellandren in dem Öl vorhanden. β-Pinen konnte nicht nachgewiesen werden. Demnach sind die früheren Angaben, nach denen d-α- und β-Pinen die Hauptbestandteile in dem Öl bilden sollten, nicht richtig.

Die über 190° siedenden Anteile untersuchte O. D. Roberts[2]). Diese etwa 20 % des ursprünglichen Öls ausmachende Fraktion hatte die Dichte $d_{15°}$ 0,9094 und lieferte folgende Fraktionen: 190 bis 205° 16 %, 205 bis 230° 42 %, 230 bis 270° 20 %, Rückstand 22 %. Die weitere Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung: Aldehyde (in der Hauptsache Anisaldehyd; Anissäure, Smp. 183 bis 184°) 1,2 %, Phenole (nicht identifiziert) 0,4 %, Phenoläther (in der Hauptsache Methylchavicol; p-Methoxyphenylessigsäure, Smp. 85°) 23,0 %, Alkohole (Terpineol; Terpinhydrat, Smp. 116 bis 117° und etwas Sesquiterpenalkohol) 30,8 %[3]), Ester (als Terpinylacetat) 3,4 %, viskoser, Sesquiterpen enthaltender Rückstand 41,2 %.

614. Mexikanisches Linaloeöl.

Oleum Linaloes. — Essence de Linaloé du Mexique. — Mexico Linaloe (Lignaloe) Oil.

Herkunft und Gewinnung. Das mexikanische Linaloeöl wird aus dem Holz und zuweilen auch aus den Früchten verschiedener *Bursera*-Arten gewonnen, und zwar in erster Linie von *B. Del-*

[1]) Chemist and Druggist **98** (1923), 906.

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), T. 486.

[3]) Der Alkoholgehalt dürfte in Wirklichkeit etwas höher gewesen sein, da bei Terpineol nur dann richtige Resultate erhalten werden, wenn man das entsprechend verdünnte Öl längere Zeit (5 Stunden) acetyliert. Bei 45 Minuten langem Kochen des unverdünnten Öls mit Essigsäureanhydrid, wie es der Autor gemacht hat, fallen die Resultate viel zu niedrig aus.

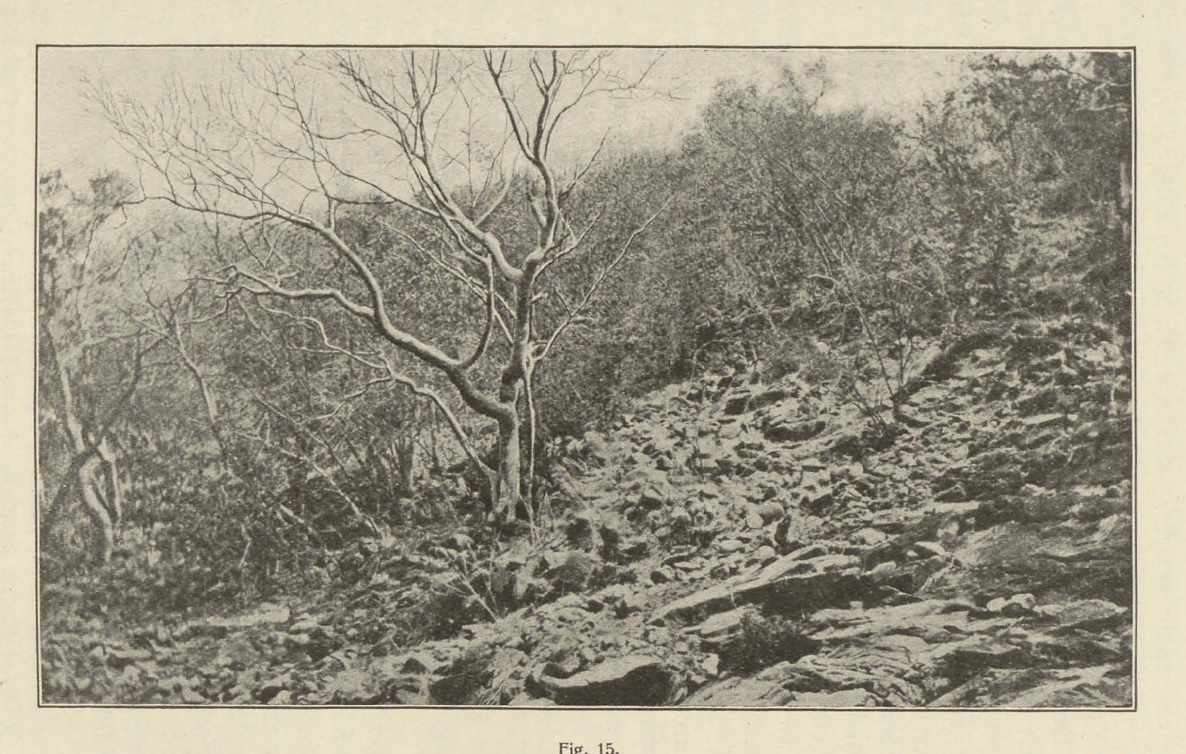


Fig. 15.
Linaloebaum *(Copal limón)* im Winter.

pechiana Poisson, dann wohl auch von *B. aloexylon* (Schiede) Engl. (*Elaphrium aloexylon* Schiede; *Amyris linaloe* La Llave), vielleicht noch von *B. glabrifolia* (H. B. K.) Engl. (*B. penicillata* [Moç. et Sessé] Engl.) und *B. fagaroides* Engl. var. *ventricosa,* die kümmelartig riechen soll[1]).

Das Holz, in Mexiko „*Lignaloë*" oder „*Linalué*", auch „Bois de citron du Mexique" genannt, kommt zuweilen in schenkeldicken Stämmen, die zumeist entrindet und oberflächlich mehr oder weniger verwittert sind und ein aschgraues Aussehen haben, in den Handel. Das ziemlich schwammige und leichte Holz zeigt auf dem Durchschnitt eine moiréähnliche Zeichnung von braunen, dichten, konzentrischen Ringen[2]). In Europa destilliertes Holz gab eine Ölausbeute von 7 bis 9 %.

In der Regel wird das Öl in Mexiko von Eingeborenen hergestellt. Nach an Ort und Stelle eingezogenen Erkundigungen[3]) wird das Öl von zwei verschiedenen, einander sehr ähnlichen Bäumen der Gattung *Bursera* geliefert, und zwar dem spanisch benannten „*Linaloe*" und dem „*Copal limón*"; ersterer ist heute fast ganz ausgerottet, während letzterer noch reichlich vertreten ist. Die Eingeborenen unterscheiden dem Äußeren und dem Geruch nach drei Arten: feinen, gewöhnlichen und Kümmellinaloe (vielleicht *B. fagaroides* Engl. var. *ventricosa*?). Der feine Linaloe riecht sehr zart und angenehm, der gewöhnliche weniger gut und der dritte ähnlich dem Kümmel. Das Holz des „*Linaloe*"-Baumes soll kompakter sein als das des „*Copal limón*", das als schwammiger bezeichnet wird. Das in den Handel kommende Öl ist zum größten Teil aus dem Holz des „*Copal limón*" gewonnen. Dieser Baum (Fig. 15) ist sehr anspruchslos und wächst auf dem steinigsten Boden; obgleich er sehr leicht durch Stecklinge vermehrt werden kann, denkt niemand an ein Nachpflanzen. Die jungen Bäume können allerdings erst nach etwa 20 Jahren zur Ölgewinnung benutzt werden. Es ist auch in den letzten Jahren vielfach Öl in den Handel gebracht worden, das aus einer Mischung von aus dem

[1]) E. M. Holmes, Mexican Lignaloes. Perfum. Record **1** (1910), 57.

[2]) Das Holz ist beschrieben von J. Collins, Pharmaceutical Journ. II. **10** (1869), 590.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 55. — Vgl. auch Bericht des Instituto Medico Nacional, Mexico **1904**. Januar bis März.

Holz und aus den Früchten gewonnenen Ölen bestand. Die Früchte sind im September reif und bilden fleischige, grünliche bis rötliche Beeren von der Größe der spanischen Erbse *(garbanzo)*; sie werden nach *„Cargas"* verkauft (eine *„Carga"* hat 96 Liter). Die Ausbeute an Öl aus den Früchten, deren Destillation man von Juli bis September vornimmt, beträgt 3 % und ist größer, als die aus dem besten Holz. Das durch Destillation erhaltene Öl der Früchte, die man bei der Ernte mit einem halbmondförmigen, sehr scharfen Instrument, möglichst ohne das Fleisch der Beere zu verletzen, abstreift, besitzt einen krautartigen Geruch und verharzt sehr leicht. Aus diesem Grund wird es auch nicht als solches in den Handel gebracht, sondern dem aus dem Holz gewonnenen, besser haltbaren Öl beigemischt. Um die Quantität des Öls zu vermehren und die Qualität zu verbessern, unterwerfen die Indianer die Früchte vor der Destillation einer Art Gärung, bei der der krautartige Geruch verschwindet, indem sie die nicht verwundeten Früchte in mit Säcken wohl verdeckten Kisten 3 bis 4 Tage bei gleichmäßiger Wärme aufbewahren und so ausreifen (?) lassen.

Das Öl des Holzes wird am besten von ganz alten Bäumen von 40 bis 60 Jahren gewonnen; bei jungen Bäumen sucht man den Ölgehalt dadurch zu erhöhen, daß man sie mit der Axt einkerbt, worauf eine stärkere Bildung von Öl einsetzt, das somit als pathologisches Produkt anzusehen ist. Die Verwundung des Baumes wird in der Weise ausgeführt, daß Streifen von 40 cm Länge und 20 cm Breite parallel oder besser schräg zur Richtung des Stammes von Rinde und Holz bis zu 5 cm Tiefe abgeschürft werden. Findet man hierbei, daß der Baum „Herz" (d. h. gelbliches, stark aromatisches Holz) hat, so kann er sofort zur Destillation benutzt werden. Hat er kein „Herz", läßt man ihn mit offener Wunde stehen, damit er „Herz" ansetzt. In Rücksicht hierauf macht man den oberen Rand der Wunde spitzenförmig, damit das Regenwasser nicht über die Wunde läuft, den unteren Rand dagegen so abgeschrägt, daß sich keine fremden Stoffe daselbst ansammeln können, die Fäulnis hervorrufen würden. Wenn diese trotzdem eintritt, schabt man den Teil sofort ab, damit der Schaden nicht weiter um sich greift und die Ölbildung aufhält. Tritt keine Störung ein, so bemerkt man bereits nach wenigen Tagen den Wechsel in der Färbung des

Holzes; nach einem Monat hat sich ein großer Teil des vorher weißen und weichen Holzes in gelbliches, hartes und viel stärker aromatisches verwandelt. Auf diese Operation waren die Indianer durch die Beobachtungen gekommen, daß abgeschnittene Linaloewurzeln häufig derartig viel Öl enthielten, daß man es mit dem Finger auspressen konnte, und daß Bäume, denen zufällig durch Wind Äste abgebrochen waren, viel Öl bildeten und nach Jahren verändert waren. Man nimmt diesen „Schnitt", der also ölarme in ölreiche Bäume umzuwandeln vermag, im April und September vor. Der Aprilschnitt ist nicht so wirkungsvoll wie der Septemberschnitt, da die einzeln vorkommenden Bäume in beiden Fällen erst im Januar „reif" sind, d. h. in Saft schießen. Im Oktober-November verlieren die Bäume ihre Blätter.

Das Gebiet, in dem das mexikanische Linaloeöl gewonnen wird, erstreckt sich durch die Distrikte Oaxaca, Puebla, Guerrero, Morelos, Michoacan bis Colíma. Ein besonderes Produktionszentrum bildet der Flußlauf des Rio Balsa (auch Rio Mescala genannt). Von Ortschaften oder deren Munizipaldistrikten, in denen die Destillation betrieben wird, seien erwähnt: Oaxaca: Cuicatlan, Calihualac, Ingenio de la Pradera. Puebla: Chiautla[1]), Chila, Coacalco, San-Juan del Rio, Tzicatlan, Tulzingo, Teotlalco, Jolálpa, Coctzala, Ixcamilpa, Ocotlán, Huehuepiaxtla, Axutla, Huachimantla, Atopoltitlan. Guerrero: Olinalá (daher der ursprüngliche Name des Öls *„olinaloe"*), Cualac, Iguala, Tepecuacuilco, Xalitla, Atzcala, Balsas, Cazalapan. Morelos: Hacienda Calderón.

Nach freundlicher Mitteilung des Herrn Professor V. A. Reko in Mexiko gibt es in der Gegend von Colíma, Manzanillo usw. noch ungeheure Strecken, wo der Linaloebaum wild wächst.

Gewinnung. Die Destillation des Öls, zu der nur das Stammholz verwendet wird, wird (hauptsächlich von Dezember bis Juni) in primitivster Weise ausgeführt. Die kleineren Destillateure sind zum Teil noch völlig wilde Indianer, die nicht spanisch sprechen können; wirkliche Fabriken existieren noch nicht, woran wohl die schwierigen Lebensverhältnisse in den Linaloedistrikten schuld sind, wo es von Ungeziefer wimmelt, und wo unter den Indianern

[1]) Nach einer Nachricht von Herrn Prof. A. Reko in Guadalajara aus dem Jahre 1923 haben die Bauern in Chiautla die Herstellung des Öls aufgegeben.

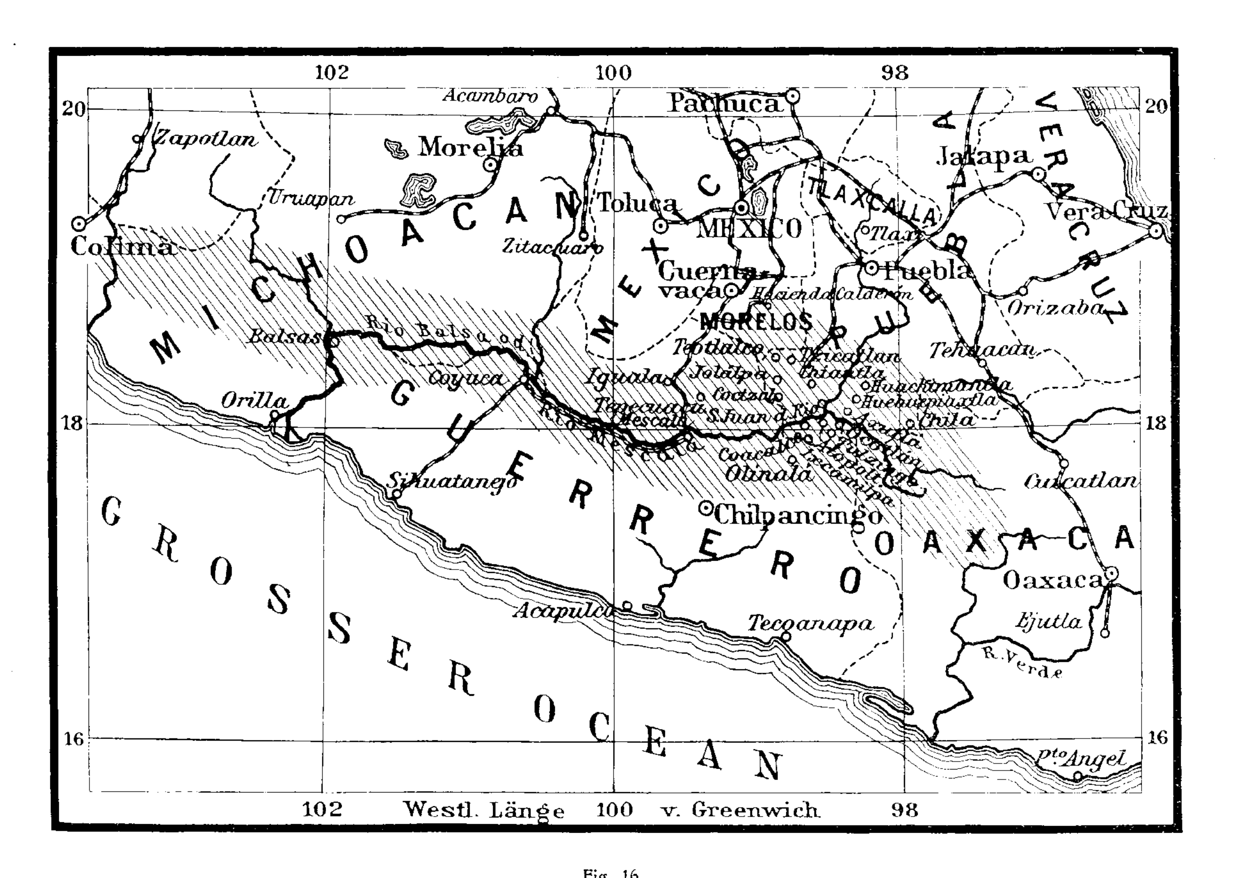


Fig. 16.
Produktionsgebiet des mexikanischen Linaloeöls.

ansteckende Hautkrankheiten (Lepra usw.) herrschen. Die Ausbeute an Öl, die in Mexiko aus dem Holz erzielt wird, beträgt höchstens 2,5 %. Die Produktion von Puebla soll etwa 4000 bis 5000 kg jährlich ergeben; die Verpackung des Öls geschieht in Petroleumkanistern zu 16 bis 17 kg Inhalt, von denen je zwei in eine Kiste gestellt werden.

Ein Vertreter der Firma Schimmel & Co. hatte Gelegenheit, eine Destillationsanlage zu besichtigen, die Lino Castillo in Chiautla (Puebla) gehört, einem größeren Dorfe, das von Puebla in 11 Stunden zu erreichen ist. Während Puebla 2100 m über dem Meere gelegen ist, liegt Chiautla etwa nur 300 m hoch in einer sehr gebirgigen, schwer zugänglichen Gegend mit stellenweise spärlicher Vegetation.

Die zum Betrieb mit direktem Feuer eingerichtete Destillierblase ist, wie sämtliche andern Teile des Apparates, mit Ausnahme des kupfernen Helmkegels, aus verzinktem Eisenblech gearbeitet und hat eine Höhe von etwa 1,5 m und einen Durchmesser von 1,15 m. Am untern Teil der Blase ist ein durch einen mit Pisangblättern umwickelten Holzkeil verschlossenes eisernes Rohr angebracht, durch das nach beendeter Destillation das Wasser abgelassen werden kann. Der abnehmbare Helm, der bereits mit einer Kühlvorrichtung versehen ist, steht durch zwei Rohre mit dem eigentlichen Kühlfaß in Verbindung; als Vorlagen dienen Eimer oder Petroleumkanister.

Die Apparate werden gewöhnlich an Gebirgswässern aufgestellt, oft weit von den zu verarbeitenden Bäumen entfernt. Die Füllung mit zerkleinertem Holz (der Apparat faßt etwa 250 kg Späne) wird so geregelt, daß etwa noch 25 cm vom oberen Rande der Blase aus leer sind; darauf läßt man so viel Wasser ein, daß das Holz ziemlich bedeckt ist und noch etwa 18 bis 19 cm vom Rande aus beim Schließen des Deckels frei sind. Zum Verschmieren der Verbindungsstellen dient ein kohlschwarzer Lehm, um den dann noch angefeuchtete Lappen gelegt werden.

Zur Bedienung eines Apparates gehören 6 bis 7 Indianer, von denen 4 das Holz zerkleinern, indem sie es in Scheiben schneiden, die sofort in Säcke gefüllt werden, um ein Verflüchtigen des Öls zu vermeiden. (Ein Mann zerkleinert täglich 70 bis 100 kg.) Ein Mann bedient das Feuer, das ausschließlich



Linaloeöldestillation in Chiautla. (Mexiko.)

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)



durch ausdestilliertes Holz genährt wird, und ein andrer beobachtet den Verlauf der Destillation, die für jede Füllung etwa 18 bis 20 Stunden dauert.

Die früher nicht unbedeutende Industrie der Linaloeöl-Gewinnung ist in der letzten Zeit immer mehr zurückgegangen. Das mexikanische Öl scheint dem Wettbewerb des Cayenne- und besonders brasilianischen Linaloeöls langsam zu unterliegen.

Eigenschaften. Das Linaloeöl des Handels ist eine wasserhelle oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch[1]). d_{15° 0,875 bis 0,891; α_D — 14 bis + 8° 15′; n_{D20° 1,460 bis 1,466; S. Z. bis 3,0; E. Z. 1 bis 42[2]); löslich in 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen und in 4 bis 5 Vol. 60 %igen Alkohols und mehr.

Vier unter Aufsicht in Mexiko destillierte und direkt den Vorlagen entnommene Öle (vgl. S. 168) hatten folgende Eigenschaften: d_{15° 0,8826 bis 0,8869, α_D — 10° 6′ bis — 11° 35′, n_{D20° 1,46179 bis 1,46426, S. Z. 1,8 bis 5,6, E. Z. 7,0 bis 19,3; löslich in 1,7 bis 1,9 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Ein in Chiautla destilliertes, an Ort und Stelle entnommenes Öl, das wahrscheinlich von *Bursera aloexylon* Engl. stammte, hatte folgende Eigenschaften: die Farbe war hellgelb, d_{15° 0,8836, α_D — 10° 58′, n_{D20° 1,46377, S. Z. 5,6, E. Z. 19,3, löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Ein andres, in Tepecuacuilco im Staate Guerrero unter Aufsicht destilliertes Öl verhielt sich folgendermaßen: d_{15° 0,8869, α_D — 10° 6′, S. Z. 2,8, E. Z. 18,3, löslich in 1,7 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols[3]).

Ein abweichendes Verhalten, besonders im spezifischen Gewicht, hatte eine Anzahl von Ölen, die von Schimmel & Co. in den Jahren 1895/96 aus importiertem Holz gewonnen worden waren. d_{15° 0,8842 bis 0,900; α_D — 7° 2′ bis — 19° 24′; V. Z. 8 bis 9. Das hohe spezifische Gewicht erklärt sich durch einen

[1]) Der Geruch, der meistens als citronen- oder rosenartig beschrieben wird, hat weder mit dem der Rosen noch mit dem der Citronen die geringste Ähnlichkeit.

[2]) Vereinzelt sind Esterzahlen bis zu 75 beobachtet worden, ohne daß eine Verfälschung nachgewiesen werden konnte. Derartige Öle rochen stark nach Linalylacetat. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 82. — Perfum. Record 7 (1916), 62.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 64.

großen Gehalt an Linalooloxyd, das dem Geruch nach in bedeutenden Mengen in dem Öl enthalten sein mußte.

Das gelegentlich in den Handel gebrachte rechtsdrehende Öl ist nach Angabe von Roure-Bertrand Fils[1]) das Öl der Samen. Bis auf die Drehung, die nach den bisherigen Beobachtungen bis etwa $+8°$ geht, sind die Eigenschaften dieselben wie die des Holzöls. Man hatte angenommen, daß Linksdrehung für das Holzöl charakteristisch sei, während Rechtsdrehung auf Samenöl schließen lasse. Das trifft nun nach neueren Beobachtungen[2]) nicht in vollem Umfange zu, vielmehr kann auch Holzöl rechtsdrehend sein. Den Beweis dafür erbrachte eine aus Mexiko stammende Linaloeholzprobe, die bei der Destillation mit Wasserdampf 8,1 % Öl von folgenden Eigenschaften gab: $d_{15°}$ 0,8781, $\alpha_D + 8° 15'$, $n_{D20°}$ 1,46072, S.Z. 1,5, E.Z. 47,5, löslich in 4,5 Volumen und mehr 60 %igen Alkohols. Das verseifte Öl siedete unter einem Druck von 4 mm folgendermaßen:

bis 68°	7 %	$\alpha_D + 8° 5'$	71 bis 72°	16 %	$\alpha_D + 10° 28'$
68 „ 69°	11 %	$\alpha_D + 10° 34'$	72 „ 80°	4 %	$\alpha_D + 6° 34'$
69 „ 71°	52 %	$\alpha_D + 11° 8'$	Rückstand	10 %	$\alpha_D + 6° 40'$

Hieraus geht hervor, daß das Öl zu etwa 75 % aus Linalool bestand, und daß dieses Linalool rechtsdrehend war. Rechts-Linalool kommt demnach auch im Linaloeholzöl vor und kann für dessen Drehung ausschlaggebend sein. Der mexikanische Gewährsmann, der das Holz geliefert hatte, ist der Ansicht, daß das Klima einen Einfluß auf die Eigenschaften des Öls hat. Nach seinen Beobachtungen liefern die Bäume, die an der Küste bzw. in den feuchten Tropen wachsen, rechtsdrehendes Öl, die der trocknen Tropen linksdrehendes Öl. Die obige Holzprobe stammte von der Westküste Mexikos.

Bei asiatischen (indischen) Linaloeölen, deren Abstammung unbekannt ist, und die teils aus Samen, teils aus Holz destilliert waren, wurden folgende Eigenschaften im Laboratorium von Schimmel & Co. festgestellt: Geruch bergamottartig, $d_{15°}$ 0,8886 bis 0,8952, $\alpha_D - 0° 15'$ bis $+ 2° 35'$, $n_{D20°}$ 1,4626 bis 1,4662, S.Z. bis 2,2, E.Z. 91,5 bis 126,9 = 32 bis 44,4 % Linalylacetat, löslich in 2 bis 2,3 Vol. u. mehr 70 %igen Alkohols, in der Verdünnung manchmal geringe Opalescenz.

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1907**, 16; Oktober **1908**, 18.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 66.



Fig. 17.
Zweige des Linaloebaumes *Bursera aloexylon* Engl.

Zusammensetzung. Linaloeöl besteht zu etwa 60 bis 70% aus einem bei 198 bis 199° siedenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$, den H. Morin[1]) zuerst aus dem Cayenneöl isoliert und Licareol genannt hat. Semmler[2]), der ihn im mexikanischen Öl auffand und näher untersuchte, stellte fest, daß dieser Alkohol zu den aliphatischen Terpenabkömmlingen gehört, und gab ihm den Namen Linalool. P. Barbier[3]) hielt anfänglich Linalool und Licareol für verschieden, gab aber später die Identität beider zu[4]). Das Linalool des Holzöls ist links- oder rechts-, das des Samenöls rechtsdrehend.

Die höher als Linalool siedenden Anteile des Holzöls enthalten nach Schimmel & Co. d-α-Terpineol vom Smp. 35° ($[\alpha]_{D20°}$ + 29° 45′; Nitrosochlorid, Smp. 112°; Nitrolpiperidin, Smp. 151 bis 152°)[5]) und Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°)[5])[6]).

Ein Alkohol, der bisher noch nicht in der Natur beobachtet worden war, das Methylheptenol, ist ebenfalls von Schimmel & Co.[7]) in dem Öl aufgefunden worden. Zum Nachweis diente eine Vorlauffraktion vom Sdp. 57 bis 59° (2 bis 3 mm). Nachdem sie etwa 4 Stunden lang mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt worden war, wurde das Reaktionsprodukt in bekannter Weise weiterverarbeitet. Aus der Natronsalzlösung der entstandenen Phthalestersäure wurde nach Zusatz von Alkali durch Destillation im Dampfstrom ein Öl von etwas an Octylalkohol und Methylheptenon erinnerndem Geruch isoliert, das sich durch seine Konstanten und sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure als Methylheptenol zu erkennen gab. Es wurden folgende Eigenschaften ermittelt: $d_{15°}$ 0,8579, α_D — 1° 34′, $n_{D20°}$ 1,44951, Sdp. 58 bis 59° (3 mm), 178 bis 180° (Atmosphärendruck). Auch die Elementaranalyse bestätigte, daß der vorliegende Alkohol Methylheptenol, $C_8H_{16}O$, war. Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung ergab Methyl-

1) Compt. rend. **92** (1881), 998 und **94** (1882), 733. — Annal. de Chim. et Phys. V. **25** (1882), 427.
2) Berl. Berichte **24** (1891), 207.
3) Compt. rend. **114** (1892), 674 und **116** (1893), 883.
4) Ebenda **121** (1895), 168.
5) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 43.
6) Ebenda April **1892**, 24.
7) Ebenda Oktober **1908**, 78.

heptenon (Semicarbazon, Smp. 135 bis 136°), ein Keton, das auch als solches einen Bestandteil des Linaloeöls bildet[1]).

Nach Barbier[2]) soll das Linaloeöl Dimethylheptenol enthalten, eine Behauptung, die sich aber nur auf den Geruch einer bestimmten Fraktion stützt.

Ein Körper, der dem Öl einen muffigen Nebengeruch verleiht, obwohl er nur in kleinen Mengen darin vorkommt, ist das Linalooloxyd, $C_{10}H_{18}O_2$. Reichlicher als in dem an Ort und Stelle destillierten Öl scheint das Oxyd in den in Europa hergestellten Ölen (vgl. S. 170) enthalten zu sein. Vermutlich ist seine Bildung auf eine Luftoxydation des mit Linalool getränkten Holzes zurückzuführen.

Linaloolmonoxyd ist zuerst von N. Prileschajew[3]) dargestellt worden. Durch Vergleich des synthetischen Produkts mit dem im Linaloeöl vorkommenden gelang es Schimmel & Co.[4]), die Identität beider zu beweisen. Beide Verbindungen bilden mit Phenylisocyanat ein Reaktionsprodukt, das erst nach monatelangem Stehen teilweise fest wird. Man treibt den öligen Bestandteil mit Wasserdampf ab und nimmt den Destillationsrückstand mit Petroläther auf, der dann nach dem Verdunsten ein festes Phenylurethan zurückläßt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol wurden Prismen vom Smp. 58,5 bis 59° (synth.) und 59 bis 60° (natürl.) erhalten. Ein Gemenge beider Phenylurethane zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Nach P. Barbier und L. Bouveault[5]) enthält Linaloeöl noch 3% Sesquiterpen, 0,1% eines einatomigen und ebensoviel eines zweiatomigen Terpens. Nähere Angaben fehlen indes.

Daß noch weitere Kohlenwasserstoffe im Öl vorhanden sind, geht aus Untersuchungen von Schimmel & Co.[6]) hervor.

Bei der Verarbeitung eines größeren Postens Linaloeöl ließ sich nämlich als Vorlauf ein ungewöhnlich leichtes, schwach optisch aktives Öl abscheiden ($d_{15°}$ 0,7727; $\alpha_D + 1°46'$), das in

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 35.
[2]) Compt. rend. **126** (1898), 1423.
[3]) Berl. Berichte **42** (1909), 4811; s. auch Bd. I, S. 660.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 80.
[5]) Compt. rend. **121** (1895), 168.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 61.

mäßigem Vakuum (18 mm) bei 42° zu sieden begann und bei gewöhnlichem Druck zwischen 108 und 170° destillierte. Durch mehrmaliges Fraktionieren über Natrium unter gewöhnlichem Druck wurden Fraktionen erhalten, die optisch inaktiv waren, und deren außerordentlich niedrige spezifischen Gewichte für Petroleumkohlenwasserstoffe sprachen. In der Tat wurde durch die Elementaranalyse bewiesen, daß die zwischen 120 und 145° siedenden Anteile aus Octylen und Nonylen und deren Isomeren bestanden. Eine Fraktion vom Siedepunkt des Octylens und den Eigenschaften $d_{15°}$ 0,7396, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,41255, Sdp. 122 bis 125° gab bei der Analyse auf diesen Kohlenwasserstoff stimmende Werte.

Auch die physikalischen Konstanten und Analysenwerte einer Fraktion vom Siedepunkt des Nonylens stimmten vollkommen mit denen dieses Olefins überein: Sdp. 139 bis 142°, $d_{15°}$ 0,7477, $\alpha_D + 0$, $n_{D20°}$ 1,41808.

Ob Octylen und Nonylen normale Bestandteile des Linaloeöls sind, oder ob in diesen Fraktionen Kohlenwasserstoffe aus Petroleum vorlagen, mag dahingestellt bleiben. Daß diese dem Linaloeöl zum Zweck der Verfälschung zugesetzt worden seien, ist allerdings wenig wahrscheinlich. Dazu war die gefundene Menge zu gering; sie betrug 1 bis 2%. Vielleicht ist das Auftreten dieser Kohlenwasserstoffe im Linaloeöl dadurch zu erklären, daß das Öl in nicht gereinigten Kanistern, die vorher dem Petroleumversand gedient hatten, verschickt worden war.

Weiter konnte festgestellt werden, daß in den niedrigst siedenden Anteilen des Linaloeöls neben einem eigentlichen Terpen auch ein olefinisches Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ enthalten ist, das wahrscheinlich mit Myrcen identisch ist. Eine Fraktion, die uns zum Nachweis dieses Körpers diente, hatte nach der Befreiung von Methylheptenon folgende Eigenschaften: Sdp. 63 bis 65° (16 mm), 169 bis 173° (Atmosphärendruck), $d_{15°}$ 0,8243, $\alpha_D + 0°32'$, $n_{D20°}$ 1,46476. Die Elementaranalyse führte zu stimmenden Zahlen. Durch Behandeln des Terpens mit Eisessig-Schwefelsäure wurde ein Alkohol von den Eigenschaften des Myrcenols und durch Reduktion ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Konstanten leidlich mit denen des Dihydromyrcens übereinstimmten. Feste Derivate konnten aber weder aus dem Alkohol, noch aus dem Reduktionsprodukt gewonnen werden.

Das oben erwähnte, dem olefinischen Terpen beigemengte Terpen konnte weder durch ein Bromderivat, noch durch ein Nitrosochlorid oder ein Nitrit charakterisiert werden. Für seine Anwesenheit sprach indessen die optische Drehung $\alpha_D + 8°41'$ einer zwischen 65 und 72° (16 mm) siedenden Fraktion.

Das auf S. 170 erwähnte rechtsdrehende Linaloeöl enthält nach Schimmel & Co. als Hauptbestandteil d-Linalool (Phenylurethan, Smp. 65°; α_D in 10%iger alkoholischer Lösung + 1°6')[1], ferner l-α-Terpineol vom Smp. 35° (Phenylurethan, Smp. 112°)[2], Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°)[2] und Nerol (Diphenylurethan, Smp. 51 bis 53°)[2]. Dieser Alkohol dürfte sich auch in dem linksdrehenden Linaloeöl finden.

Verfälschung. Die hin und wieder zu beobachtende Verfälschung des Linaloeöls mit fettem Öl ist leicht durch die Löslichkeitsprobe zusammen mit der stark erhöhten Esterzahl zu ermitteln. Zu bemerken ist, daß gelegentlich Öle mit einer hohen Esterzahl (bis 75) beobachtet worden sind[3], bei denen eine Verfälschung nicht nachweisbar war, und bei denen der hohe Estergehalt auf die Gegenwart von Linalylacetat zurückgeführt werden mußte. Natürlich entsprachen diese Öle auch den unter „Eigenschaften" angegebenen Löslichkeitsanforderungen.

Einmal ist auch eine Verfälschung mit Terpineol[4] ermittelt worden.

In zweifelhaften Fällen wird eine wiederholte fraktionierte Destillation bei der Beurteilung der Reinheit gute Dienste leisten. Aus guten Ölen wird man 62 bis 70% einer Fraktion vom Siedepunkt des Linalools abtrennen können.

Als Ersatz für Linaloeöl ist mehrfach Schiuöl (s. Bd. II, S. 694) empfohlen worden. Da eine Verfälschung mit diesem Öl naheliegt, so muß auf eine solche geachtet werden. Schiuöl enthält, abweichend vom Linaloeöl Campher, und der Nachweis dieses Ketons in einem Linaloeöl muß als Beweis für eine Fälschung mit Schiuöl angesehen werden. Das Verfahren, das zur Auffindung von Campher führt, ist im II. Bd. auf S. 704 u. 705 bei Cayenne-Linaloeöl beschrieben.

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 56.
[2] Ebenda Oktober 1905, 44.
[3] Ebenda Oktober 1912, 82.
[4] Ebenda Oktober 1909, 68.

Statistik. Da es keine amtlichen Angaben über Produktion und Ausfuhr von Linaloeöl gibt, ist man auf private Schätzungen angewiesen, nach denen die Menge des gewonnenen Öls auf über 5000 kg beziffert wird[1]).

615. Carana-Elemiöl.

Aus Carana-Elemi von *Protium carana* (Humb.) L. March. erhielten A. Tschirch und O. Saal[2]) ein ätherisches Öl, das im Geruch an Fenchel, Dill und Citronenöl erinnerte und hauptsächlich von 170 bis 172° überdestillierte.

Ein der Firma Schimmel & Co. A.-G. aus Columbien übersandtes Caranaharz lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 15,9 % eines hellbraunen, terpentinartig riechenden Öls[3]) von nachstehender Beschaffenheit: d_{15° 0,9683, $\alpha_D + 18^\circ 34'$, n_{D20° 1,50448, S. Z. 5,0, E. Z. 22,4, E. Z. nach Actlg. 42,9, löslich in 8 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation aus einem gewöhnlichen Siedekolben (Thermometer ganz im Dampf) ging das Öl unter einem Druck von 752 mm folgendermaßen über: bis 175° 7 %, 175 bis 200° 11 %, 200 bis 270° 13 %, 270 bis 310° 53 %, oberhalb 310° 16 %. Die erste Fraktion war phellandrenhaltig.

Es wird angenommen, daß es sich hier um das von *Protium carana* (Humb.) L. March. stammende Carana-Elemiharz handelt, wobei zu bemerken ist, daß die zähe, klebrige, olivbraune Masse nur einen recht schwachen Elemigeruch aufwies. Auch Geruch und Siedeverhalten des Öls decken sich nicht mit den Angaben, die von Tschirch und Saal darüber gemacht worden sind.

616. Conimaharzöl.

Das unter dem Namen Conimaharz oder Hyawagummi bekannte Harz von *Icica heptaphylla* Aubl. (*Protium heptaphyllum* [Aubl.] L. March.) wird in Britisch-Guayana an Stelle des Weihrauchs zu Räucherungen benutzt. Es enthält geringe

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 62.

[2]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 149.

[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 24.

Mengen ätherisches Öl[1]), das durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden kann.

Das Öl ist gelblich und geht beim Destillieren größtenteils zwischen 260 und 270° über. Die höchst siedenden Teile haben eine bläulichgrüne Farbe. Durch Destillation über Natrium wurde ein Kohlenwasserstoff, Conimen, vom Sdp. 264° isoliert. Es ist ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{24}$.

617. Manila-Elemiöl.

Oleum Elemi. — Essence d'Elémi. — Oil of Elemi.

Herkunft und Gewinnung. Manila-Elemi, im Handel auch kurzweg Elemi genannt, ist eine terpentinartige, weiche, weißliche Masse, die durch Berührung mit der Luft eintrocknet und dann außen wachsartig wird und dabei eine gelbliche Farbe annimmt. Die botanische Abstammung dieses, auf den Philippinen *„Brea"* genannten Harzes war bis vor 1905 nicht sicher festgestellt. Aus einer Untersuchung von E. D. Merrill[2]) geht hervor, daß der von den Eingeborenen als *„Pili"* bezeichnete, das Elemi liefernde Baum, *Canarium luzonicum* (Miq.) A. Gray ist.

Nach R. F. Bacon[3]) findet der Harzfluß hauptsächlich statt, wenn der Baum neue Blätter ansetzt, das ist in dem wichtigen Produktionsdistrikt Atimonan, Bezirk Tayabas, etwa im Januar und Juni. Zu andern Zeiten des Jahres, wenn der Baum seine Belaubung abwirft, gibt er kein Harz. Die Eingeborenen behacken zur Balsamgewinnung den Baum mit *„Bolos"* genannten Werkzeugen; das Harz fließt darauf aus den Einschnitten und sammelt sich auf der Rinde an, von der es alle paar Tage entfernt wird, ehe es schmutzig oder hart geworden ist. Gesunde, ausgewachsene Bäume können im Jahr durchschnittlich 4 bis 5 kg Balsam liefern; ein großer Baum gab in 2 Monaten sogar 22 kg Elemi. Dieses ist in frischem Zustand, wie es vom Baum abgeschieden wird, stets weich und wird erst bei längerem Verweilen an der Luft und im Sonnenlicht hart. Bei der Destillation mit Wasserdampf gibt das Harz etwa 20 bis 30 % Öl.

---

[1]) J. Stenhouse u. C. E. Groves, Liebigs Annalen **180** (1876), 253.

[2]) Gov. Lab. Pub. Manila **29** (1905), 51.

[3]) Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A. 93.

Eigenschaften. Das Elemiöl des Handels ist farblos oder hellgelb und hat einen ausgesprochenen Phellandrengeruch. d_{15° 0,870 bis 0,914; α_D + 35° bis + 55°[1]); n_{D20° 1,479 bis 1,489; S. Z. bis 1,5; E. Z. 4 bis 8; löslich in 0,5 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols, meist auch schon löslich in 5 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Mit Natriumnitrit und Eisessig gibt das Öl eine starke Phellandrenreaktion.

Die optische Drehung eines eigenen Destillats von Schimmel & Co. veränderte sich beim Lagern wie folgt:

7. II. 21:	α_D + 36° 40′		21. X. 22:	α_D + 35° 14′
24. III. 21:	α_D + 36° 21′		16. I. 23:	α_D + 35°
8. VI. 21:	α_D + 36° 21′		5. XII. 23:	α_D + 34° 48′
30. IX. 21:	α_D + 36° 2′		1. XII. 24:	α_D + 34° 26′
22. IV. 22:	α_D + 35° 35′		21. X. 25:	α_D + 34° 14′

Aus Bandjarnegara (Res. Banjoemas, Java) erhielten Schimmel & Co.[2]) ein von einer nicht näher bezeichneten *Canarium*-Art herrührendes Elemiharz. Es bildete eine zähe, klebrige, etwas körnige, anfangs schmutziggraue, später schwach bräunliche Masse. Bei der Destillation mit Wasserdampf wurden daraus 16,7 % Öl abgeschieden, das farblos war und folgende Konstanten aufwies: d_{15° 0,8517, α_D + 104° 35′, n_{D20° 1,47779, löslich in 4,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Es gab eine starke Phellandrenreaktion.

Von dem von *Canarium luzonicum* Miq. stammenden Manila-Elemi, der gewöhnlichen Handelsware, unterscheidet sich das obige durch die Farbe, etwas geringeren Ölgehalt und durch niedrigeres spezifisches Gewicht, sowie wesentlich stärkere Drehung des Öls. Erwähnt sei, daß die Drehung nach etwa 4 Monaten (am 20. II. 26) auf + 68° 10′ zurückgegangen war. Der Drehungswinkel dieses Öls betrug am 1. VIII. 27 + 67° 7′ und am 16. VII. 28 + 64° 54′.

Ein sogenanntes Canariumharz, das von einem Baum einer Burseracee aus Tonkin stammte, untersuchte F. Heim[3]). Das halbharte, ziemlich plastische, an der Oberfläche schwarze und im Innern zitronengelbe und klebrige Produkt roch angenehm und hatte die gewöhnliche Zusammensetzung der Elemiharze. Bemerkenswert war die Abwesenheit verseifbarer Bestandteile. Andrerseits enthielt das Harz 28,8 % indifferenter Resene. Der Gehalt an ätherischem Öl betrug 12,3 %. Das Öl könnte nach Heim, wenn man es regelmäßig zu billigen Preisen herstellte, als Ersatz für Terpentinöl dienen.

---

[1]) Ein von Deville (Liebigs Annalen 71 [1849], 353) untersuchtes Öl war stark linksdrehend und vermutlich aus einer andern Elemisorte gewonnen. Vgl. auch J. Stenhouse, ebenda 35 (1840), 304.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1926, 27.

[3]) Bull. économique de l'Indochine 25 (1922), 359. Nach Rev. internat. de Renseignements agricoles 1 (1923), 1055.

Zusammensetzung. Der unter 175° siedende Teil des Öls enthält nach Wallach[1]) d-α-Phellandren. In der Fraktion vom Sdp. 175 bis 180° ist Dipenten so reichlich vertreten, daß sie sich sehr gut zur Darstellung von Dipentenpräparaten eignet. Nachgewiesen wurde das Dipenten durch das Tetrabromid vom Smp. 125°, durch das Nitrosochlorid und dessen Überführung in das bei 93° schmelzende Carvoxim.

Auch das von Deville[2]) untersuchte Elemiöl ist, da es ein festes Dichlorhydrat lieferte, dipentenhaltig gewesen.

Außer diesen Terpenen enthält Elemiöl neben Polyterpenen auch sauerstoffhaltige Produkte, die schon beim Destillieren für sich, besonders aber mit Kaliumbisulfat, reichlich Wasser abspalten[1]). Sie sind, wie Schimmel & Co.[3]) nachwiesen, acetylierbar, also alkoholischer Natur. Aus dem acetylierten Öl ließ sich ein deutlich nach Krauseminze riechendes Öl herausfraktionieren, das bei 82 bis 83,5° (3 mm) sott und die Acetylierungszahl 196,5 hatte. Die Vermutung, daß hierin der Essigester des im Gingergrasöl aufgefundenen Dihydrocuminalkohols[4]) vorlag, war nicht zu beweisen, immerhin wurde bei der Verseifung der Esterfraktion ein bei 220 bis 230° siedendes Öl erhalten, das im Geruch große Ähnlichkeit mit dem Dihydrocuminalkohol zeigte. Das für ihn charakteristische Naphthylurethan konnte nicht erhalten werden.

Eine von Schimmel & Co. aus dem Öl herausgearbeitete Fraktion vom Sdp. 277 bis 280° war fast inaktiv und gab bei der Oxydation eine bei etwa 170° schmelzende Säure. Die Fraktion ist später von F. W. Semmler[5]) untersucht worden. Dabei zeigte es sich, daß neben geringen Mengen eines Sesquiterpenalkohols der Hauptbestandteil von einem Phenoläther gebildet wird, den Semmler mit dem Namen Elemicin belegte und der sich als Allyltrimethoxy-3, 4, 5-benzol erwies.

Eigenschaften und Verhalten dieser Verbindung sind im I. Band, S. 617, nachzulesen.

---

[1]) Liebigs Annalen **246** (1888), 233; **252** (1889), 102.
[2]) *Loc. cit.*
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 30.
[4]) Ebenda April **1904**, 52.
[5]) Berl. Berichte **41** (1908), 1768, 1918, 2183, 2556.

Ein weiterer sauerstoffhaltiger Bestandteil des Öls ist das Elemol, ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der nach Schimmel & Co.[1]) den Smp. 51 bis 52° besitzt. Er wurde von Semmler zusammen mit Futung Liao[2]) und später von H. Jansch und P. Fantl[3]) untersucht. Vgl. hierüber Bd. I, S. 495.

In Ergänzung des dort Gesagten sei hier der Inhalt einer Arbeit über die Konstitutionsbestimmung des Elemols von L. Ruzicka und M. Pfeiffer[4]) mitgeteilt, die im ersten Bande nur in einer Anmerkung während der Korrektur erwähnt werden konnte.

Die Genannten prüften die von Jansch und Fantl für das feste Elemol (α-Elemol) gegebenen Daten nach und stellten im Gegensatz zu ihnen fest, daß der im Manila-Elemiöl vorkommende feste Sesquiterpenalkohol Elemol ein monocyclischer tertiärer Alkohol ist. Er hatte, durch fraktionierte Destillation des Benzoats im Hochvakuum und folgende Verseifung gewonnen, die Konstanten: Smp. 47°, Sdp. 141 bis 142° [12 mm], $d_{4°}^{18°}$ 0,9345, $[\alpha]_D - 2,33°$ (in 20 %iger alkoholischer Lösung), $n_{D18°}$ 1,4980, M_D ber. für $C_{15}H_{26}O/_2$ 69,86, für $C_{15}H_{26}O/_1$ 68,12, gef. 69,72. Bei der katalytischen Hydrierung lieferte er in Gegenwart von Platinschwarz Tetrahydroelemol $C_{15}H_{30}O$ (Smp. 58 bis 59°; Sdp. 136 bis 139° [12 mm]). Es folgte hieraus, daß die bei der gewöhnlichen Destillation des Benzoats erfolgende Isomerisierung des Elemols nicht, wie Jansch und Fantl annahmen, auf einer Verminderung der Zahl der Kohlenstoffringe beruhte, sondern auf weniger durchgreifenden Änderungen der Moleküle. Nach Ruzicka ist die einheitliche Natur des Elemols überhaupt nicht bewiesen, da es durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden konnte. Um die Konstitution des Elemols weiter aufzuklären, erhitzten Ruzicka und Pfeiffer den Alkohol mit Phthalsäureanhydrid auf 130°. Da die Bildung einer Phthalestersäure ausblieb, schien die tertiäre Bindung der Alkoholgruppe sicher zu sein. Ferner wurde das bereits von Semmler und Futung Liao durch Erhitzen des Elemols mit Ameisensäure gewonnene monocyclische Elemen $C_{15}H_{24}$ längere Zeit mit starken Säuren gekocht, ohne daß es in eine bicyclische Verbindung übergeführt werden konnte. Beim Behandeln des Elemols und des Elemens mit Schwefel wurde wahrscheinlich ein Thionaphthenderivat ungefähr von der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}S$ erhalten. Bei der Ozonisation von Tetrahydroelemen, über Tetrahydroelemol dargestellt, gewannen Ruzicka und Pfeiffer außer dem bereits von Semmler und Liao erhaltenen Ketoaldehyd $C_{15}H_{28}O_2$ ein Keton $C_{12}H_{22}O$ (Semicarbazon, Smp. 169°). Auf Grund dieser Versuchsergebnisse wurde gefolgert, daß

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 17.
[2]) Berl. Berichte **49** (1916), 794; **50** (1917), 1286.
[3]) Ebenda **56** (1923), 1363.
[4]) Helvet. chim. acta **9** (1926), 841.

Tetrahydroelemol ein Gemisch von mindestens zwei Alkoholen (α und β) der Formeln I und II darstellt. Da das Keton $C_{12}H_{22}O$ nicht mit dem synthetischen 1-Methyl-2-isoamylcyclohexanon-(4) identisch war, kam nach Ruzicka die von Semmler und Liao für das Tetrahydroelemol zur Diskussion gestellte Formel diesem Alkohol nicht zu. 1-Methyl-2-isoamyl-cyclohexanon-(4) $C_{12}H_{22}O$ (Sdp. 120° [12 mm]; Semicarbazon, Smp. 171°) wurde durch Kondensation von α-Isocapronylpropionsäureester mit β-Jod-propionsäureester über γ-Isocapronylvaleriansäure und γ-Methyl-δ-isoamyl-pimelinsäureester gewonnen. — Schließlich ozonisierten Ruzicka und Pfeiffer Elemol in Petrolätherlösung und gelangten bei der Aufarbeitung der Ozonidspaltprodukte zu dem zweifach ungesättigten Keton $C_{14}H_{22}O$ (III oder IV; Sdp. 125 bis 127° [12 mm]; Reduktion mit Natrium und Alkohol führte zu $C_{14}H_{24}O$, Sdp. 119 bis 122° [12 mm], und weitere katalytische Hydrierung zu $C_{14}H_{28}O$, Sdp. 120° [12 mm]), woraus folgte, daß beim Ozonisieren des Elemols eine Methylengruppe abgespalten wurde. Auf Grund dieser Tatsache und der für Tetrahydroelemol aufgestellten Formeln schlagen die Verfasser für Elemol die Formeln V bzw. VI vor[1]).

$$\begin{array}{c} \overline{C_{10}H_{20}} \\ HO-C-CH_2 \\ | \\ CH \\ CH_3\ CH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \overline{C_{10}H_{20}} \\ CH-CH_2 \\ | \\ C-OH \\ CH_3\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \overline{(C_8H_{14})CO} \\ C \quad -CH \\ | \\ CH(CH_3)_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \overline{(C_8H_{14})CO} \\ C \qquad CH_2 \\ \| \\ C(CH_3)_2 \end{array}$$

(I) (II) Tetrahydroelemol. (III) (IV) Keton $C_{14}H_{22}O$.

$$\begin{array}{c} \overline{(C_8H_{14})C = CH_2} \\ C \qquad CH_2 \\ HO \quad CH(CH_3)_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \overline{(C_8H_{14})C = CH_2} \\ CH - - - CH_2 \\ | \\ HO-C(CH_3)_2 \end{array}$$

(V) Elemol. (VI)

A. M. Clover[2]) hat auf den Philippinen von 31 Bäumen, die durch den Botaniker Merrill als *Canarium luzonicum* bestimmt waren, Elemi-Harz gesammelt und daraus die Öle destilliert. Diese zeigten in ihrer Zusammensetzung große Unterschiede, doch konnten irgendwelche Beziehungen der Bestandteile zu dem Alter oder Geschlecht der Bäume nicht

[1]) Vgl. auch M. Pfeiffer: Zur Kenntnis des Elemols, der Abietinsäure und der Amyrine. Dissertation, Zürich 1925. — Anmerkung während der Korrektur. Nach neueren Untersuchungen von L. Ruzicka und A. G. van Veen (Liebigs Annalen 476 [1929], 70) trifft die Formel VI oder — mit Vorbehalt — die Konstitution

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \quad CH_3 \\ HC \quad C \quad CH_3 \\ H_3C \quad C-HC \quad CH \quad CH_2 \\ H_3C \quad OH \quad CH_2 \quad C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

zu.

[2]) Philippine Journ. of Sc. 2 (1907), A. 1. — Americ. chem. Journ. 39 (1908), 613.

festgestellt werden. Bei 10 Ölen bestanden die Terpenfraktionen aus reinem d-Limonen, 9 Öle enthielten Phellandren; die Terpenfraktion eines Öls war fast reines Terpinen (Nitrit, Smp. 155°) und die eines andern fast reines Terpinolen (Tetrabromid, Smp. 116°).

Das Vorkommen von Terpinolen war bis dahin in der Natur nicht beobachtet worden und darum sehr bemerkenswert, auch deshalb, weil das terpinolenhaltige Öl ein ganz eigentümliches Verhalten zeigte. Schon das rohe Öl siedete innerhalb eines Grades (den Siedepunkt gibt Clover nicht an) und hatte eine Drehung von +4°. Die Reaktionen auf Terpinen und Phellandren fielen negativ aus; dagegen konnte ein Bromid vom Smp. 116 bis 117° (unter Bräunung und Schäumen) in Form von glänzenden Schuppen (aus Alkohol) gewonnen werden. Hiernach mußte auf die Gegenwart von Terpinolen geschlossen werden, dessen Siedepunkt Wallach zu 185 bis 190°, v. Baeyer bei einem aus dem Tetrabromid regenerierten Präparat zu 183 bis 185° bestimmt hatte. Das terpinolenhaltige Öl wurde nochmals durch Behandeln mit Kalihydrat gereinigt, im Vakuum destilliert und hatte nun die Eigenschaften: Sdp. 173,5 bis 175° (gewöhnlicher Druck), 80 bis 81° (37 mm), $d_{40}^{30°}$ 0,8360, $\alpha_{D30°}$ + 1,7°, $n_{D30°}$ 1,4701. Merkwürdigerweise hatte die Drehung zwischen der zweiten und dritten Destillation stark abgenommen, obwohl das Öl erst einen Tag vorher aus dem Elemiharz gewonnen war. Um eine mögliche Veränderung des Hauptbestandteils des Öls zu beschleunigen, wurde ein Teil davon 3 Stunden in einem geschlossenen Kolben im Ölbad auf 200° erhitzt. Das Destillat zeigte nunmehr eine Drehung von — 7,5° und gab eine nicht sehr starke Phellandrenreaktion (Nitrit, linksdrehend, Smp. 119 bis 120°). Nach fünf weiteren Tagen sollte aus dem gereinigten Öl wieder Terpinolentetrabromid dargestellt werden; statt dessen wurden Kristalle vom Smp. 120° und vom Aussehen des Dipententetrabromids erhalten, die umkristallisiert bei 125° schmolzen. Mittlerweile war auch die Drehung des Öls von + 1,7° in — 1,6° umgeschlagen; nach weiteren fünf oder sechs Tagen stieg sie auf — 9,8°, nach einem weiteren Monat auf — 34,5°, ein Beweis, daß in dem Öl spontan eine erhebliche Veränderung vor sich ging. Nach drei weiteren Wochen wurde das Öl mit Dampf destilliert; das Destillat zeigte nach dem Trocknen $\alpha_{D30°}$ — 38°, die Umwandlung hatte also wohl ihr Ende erreicht. Das in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellte Tetrabromid schmolz nach einmaliger Kristallisation bei 120 bis 123°, ohne sich zu bräunen; nach weiterer Reinigung bei 125°. Phellandren ließ sich, wohl wegen der Gegenwart von viel Dipenten, nicht mehr durch die Nitritreaktion nachweisen.

Nach Ansicht von Clover ist das ursprünglich im Öl vorliegende, fast reine Terpinolen, das allerdings einen besonders niedrigen Siedepunkt hatte, bei mehrwöchigem Stehen in Dipenten, wenig d-Phellandren und ein unbekanntes linksdrehendes Terpen übergegangen.

Diese Angaben sind so interessant, daß sie verdienen, nachgeprüft zu werden, damit festgestellt wird, auf welche

Weise diese wirklichen oder vermutlichen Umlagerungen der erwähnten Terpene zustande kommen.

Ähnliche Untersuchungen über die Elemiölterpene sind von R. F. Bacon[1]) ausgeführt worden, der ebenfalls selbst Elemiproben von 62 botanisch genau bestimmten Bäumen *(C. luzonicum)* in Calaog, Bezirk Tayabas, sammelte. Von den daraus destillierten Ölen enthielten nur 2 d-Limonen, alle übrigen waren phellandrenhaltig. Von 9 Ölen aus Harzproben einer andern Gegend waren 6 limonenhaltig. Andre Elemiproben von Culion und von der Insel Mindanao gaben fast nur aus Pinen bestehende Terpenfraktionen. Bacon nimmt 3 verschiedene Phellandrene an, solche vom Sdp. 165 bis 169°, vom Sdp. 173 bis 175° und vom Sdp. 175 bis 178°.

Weitere Versuche Bacons beschäftigten sich mit den Eigenschaften von Limonen und Phellandren. Bei letzterem wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß unter dem Einfluß des Sonnenlichts die optische Drehung erheblich herabgesetzt wird, und zwar bedeutend stärker als durch Erhitzen. Limonen ist dagegen gegen Belichtung ziemlich beständig, d. h. seine Drehung nimmt dabei nur sehr wenig ab.

618. Öl von Canarium colophania.

Ein neues Elemi ist das von dem auf Mauritius vorkommenden *Canarium colophania* Baker (= *C. mauritanicum* Blume). Im Aussehen und Geruch zeigt es große Ähnlichkeit mit dem Manila-Elemi des Handels. Es enthält 16,6 % strohgelbes, citronenartig riechendes, flüchtiges Öl von den Eigenschaften: $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,859, $[\alpha]_D + 3° 13'$, n_D 1,4725.[2])

619. Canariumholzöl.

Zu den in Indien gebräuchlichen Riechhölzern gehört nach W. G. Boorsma[3]) ein Holz, das im Drogenhandel als *„Kaju rasamala"*[4]) bezeichnet wird. Es stammt von einer *Canarium-*

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A. 93.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 19.

[3]) Bull. du Dép. de l'Agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 16.

[4]) Vgl. auch Rasamalaholzöl Bd. II, S. 792.

Art und wird aus Neu-Guinea und den Molukken über Makassar in Java eingeführt. Es verbrennt mit storaxartigem Geruch und enthält 0,2 % flüchtiges Öl von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Petroläther entzog dem Holz eine geringe Menge fetten Öls, Äther einen esterartigen Körper (etwa 2 %) und Alkohol ein storaxartig riechendes Produkt (1,6 %).

620. Öl von Canarium villosum.

Unter der Bezeichnung „Pagsainguinöl" hatten Schimmel & Co.[1]) vom Bureau of Science in Manila ein Öl erhalten, das aus dem Harz von *Canarium Cumingii* Engl. dargestellt sein sollte. Nach R. F. Bacon[2]) war diese Angabe unzutreffend, denn als Stammpflanze war inzwischen *Canarium villosum* F. Vill. ermittelt worden.

Das von Schimmel & Co.[1]) untersuchte Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8627, $\alpha_D + 11° 3'$, $n_{D20°}$ 1,47245, löslich in 3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation ging das Öl von 158 bis 183° über; größtenteils (70 %) siedete es zwischen 165 und 177°. Den Hauptbestandteil des Öls schien Cymol zu bilden.

Ein andres Öl beschreibt Bacon[2]). Es wurde durch Destillation des Harzes im Vakuum bei 4 bis 6 mm in einer Ausbeute von rund 11 % gewonnen und hatte denselben Geruch wie das Manila-Elemiöl.

Als Bestandteile wurden nachgewiesen d-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 125°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°).

Das Destillationswasser enthielt ziemlich viel Ameisensäure, obgleich sich bei der Darstellung des Öls keine Zersetzung bemerkbar gemacht hatte.

p-Cymol, das Schimmel & Co. im Pagsainguinöl vermutet hatten, wurde nicht gefunden, man darf aber annehmen, daß das Harz von *C. villosum*, ebenso wie dies bei *C. luzonicum* der Fall ist, eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat.

Später haben Schimmel & Co.[3]) die Untersuchung des oben erwähnten Öls wieder aufgenommen. Die Vermutung, daß

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 24.
[2]) Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A. 257.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 73.

Cymol in ihm enthalten sei, bestätigte sich, im übrigen haben sie aber andre Kohlenwasserstoffe als Bacon darin gefunden.

Von dem Öl standen nur etwa 45 g zur Verfügung; es ging unter 4 bis 5 mm bei 34 bis 50° über und wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 1. 34°, etwa 20 g, Geruch camphenartig. 2. 34 bis 43°, etwa 5 g, Sdp. 167 bis 171° (gew. Druck). 3. 43 bis 50°, etwa 15 g, Geruch nach Cymol. 4. Rückstand: verharztes Öl.

Die unter gewöhnlichem Druck bei 161 bis 164° destillierenden Anteile der ersten Fraktion, etwa 8 g, wurden mit Eisessig-Schwefelsäure in bekannter Weise hydratisiert und die Esterfraktion (Sdp. 65 bis 80° bei 5 mm) des Reaktionsproduktes mit alkoholischem Kali verseift. Das verseifte Öl roch zwar deutlich nach Isoborneol, fester Alkohol konnte aber daraus durch Abkühlen nicht erhalten werden. Mangel an Substanz verhinderte, die Anwesenheit von Camphen mit Sicherheit festzustellen.

Anteile der 1. und 2. Fraktion vom Sdp. 164 bis 169°, 7 g, wurden zur Prüfung auf β-Pinen unter Eiskühlung mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert. Das aus der eingeengten Oxydationsflüssigkeit in den charakteristischen Schuppen des nopinsauren Natrons kristallisierende Salz lieferte nach dem Ansäuern Nopinsäure, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 124 bis 125° schmolz. Die Gegenwart von β-Pinen ist hiermit erwiesen.

Fraktion 3 hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,8620, $\alpha_D + 8° 26'$. Die Phellandrenreaktion trat nicht ein. Die Hauptmenge destillierte bei 174,5 bis 176°; sie wurde mit Rücksicht auf ihren unverkennbaren Geruch nach p-Cymol zunächst mit verdünnter Permanganatlösung oxydiert, dann wurde das nicht angegriffene, mit Wasserdampf abgeblasene Öl, das fast die gleichen Eigenschaften wie die ursprüngliche Fraktion hatte, mit starker Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur weiteroxydiert. Es gelang, ganz geringe Mengen p-Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 155° und aus dieser beim Erhitzen mit Salzsäure die p-Isopropenylbenzoesäure vom Smp. 159 bis 160° zu erhalten und damit den Nachweis für die Anwesenheit von p-Cymol zu führen. Jedenfalls aber enthielt das oxydierte Öl außer p-Cymol noch einen Terpenkohlenwasserstoff in größerer Menge. Die in Fraktion 3 enthaltenen Anteile vom Sdp. 176 bis 179° wurden vergeblich auf Terpinen (Nitrositreaktion) geprüft.

Das untersuchte Pagsainguinöl enthielt also als Hauptbestandteil β-Pinen, ferner p-Cymol und wahrscheinlich auch Camphen.

Das von A. Tschirch[1]) untersuchte Tacamahac-Elemi der Philippinen ist nach Bacon[2]) möglicherweise identisch mit dem

[1]) Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig, 1906, S. 440. — A. Tschirch u. O. Saal, Arch. der Pharm. 242 (1904), 362.

[2]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A. 94.

Harz von *Canarium villosum.* Es gab bei der Destillation mit Wasserdampf 2 % ätherisches Öl von borneolartigem Geruch, das in der Hauptsache zwischen 170 und 175° überdestillierte. Die höher siedenden Fraktionen (bis 220°) waren gelb und rochen brenzlig. Über 220° ging ein braunes, unangenehm stechend riechendes Öl über[1]).

621. Uganda-Elemiöl.

Afrikanisches oder Uganda-Elemi von *Canarium Schweinfurthii* Engler ist weiß bis blaßgelb und enthält eine beträchtliche Menge dunklerer Stellen und Holz, wodurch es ein schmutziges Aussehen gewinnt. Eine Probe des Harzes enthielt 0,3 % Asche; S. Z. 29,4; V. Z. 44,8 (beide an einem ausgesucht reinen Muster bestimmt); bei der Dampfdestillation wurden hieraus 11,2 % eines blaß strohgelben Öls (d_{15° 0,8451; α_D + 79° 20′) erhalten, das viel Phellandren enthielt[2]).

622. Mauritius-Elemiöl.

Mauritius-Elemi wird von *Canarium paniculatum* (Lam.) Benth. (*Colophonia mauritiana* DC.; *Bursera paniculata* Lam.) gewonnen.

Das Harz lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 3 % Öl, von eigenartigem, an Dill-, Fenchel- und Citronenöl erinnerndem Geruch; die Hauptmenge ging bei der Destillation von 170 bis 175° über[3]).

623. Rasamalaharzöl.

Aus dem von den Molukken erhaltenen Harzbalsam[4]) von *Canarium microcarpum* Willd. sind in Buitenzorg[5]) durch Destillation 80,4 % Öl erhalten worden: d_{27° 0,930, α_D + 0° 28′, V. Z. 2,8. Der Hauptbestandteil des Öls, der aus Sesquiterpen zu be-

---

[1]) Tschirch nimmt an, daß die echte Tacamahac-Elemi des Handels von *Calophyllum inophyllum* (Familie der *Guttiferae*) abstammt.

[2]) Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 254.

[3]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 437.

[4]) Vgl. auch Rasamalaholzöl im II. Band, S. 792.

[5]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1912, 57.

stehen scheint, siedete von 250 bis 285°. Ein früher[1]) hergestelltes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,924, α_D — 51° 24′.

624. Öl aus flüssigem Lagambalsam.

Unter der Bezeichnung „*Minjak Lagam*" versteht man in Niederländisch-Indien zwei verschiedene Lagambalsame, von denen der eine flüssig ist, während der andre eine mehr feste Masse[2]) bildet.

Die Stammpflanze des flüssigen Lagambalsams ist nach L. van Itallie und M. Kerbosch[3]), die dessen Öl untersucht haben, *Canarium eupteron* Miq. Der Balsam selbst war eine orangegelbe Flüssigkeit von schwach grüner Fluorescenz: $d_{15°}$ 0,912, S. Z. 10,45, V. Z. 14,8. Bei der Destillation mit Wasserdampf wurden 49 % ätherisches Öl von folgenden Konstanten erhalten: $d_{15°}$ 0,9051, α_D — 7,5°, $n_{D24°}$ 1,4972. Mehr als 93 % gingen zwischen 258 und 261° über, das rektifizierte Öl zeigte die Konstanten: Sdp. 261 bis 263°, $d_{15°}$ 0,905, α_D — 7,46°, $n_{D16,5°}$ 1,49935. Diese Eigenschaften führten zu der Annahme, daß das Öl aus Caryophyllen bestand; tatsächlich lieferte es sowohl den Caryophyllenalkohol (Smp. 92 bis 94°), wie das blaue Nitrosit vom Smp. 111 bis 112°.

Früher hat G. Haußner[4]) aus einem Lagambalsam 33 % Öl ($d_{15°}$ 0,923; α_D — 9,9°) gewonnen, das durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Kristalle vom Smp. 114° lieferte, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{32}4HCl$ entsprach.

W. R. Tromp de Haas und J. Dekker[5]) haben einen Lagambalsam von elemiartiger Konsistenz (S. Z. 26; V. Z. 30) untersucht, der 21,5 % ätherisches Öl enthielt, über das aber nähere Angaben nicht gemacht worden sind.

In Buitenzorg[6]) sind an zwei Lagamölen folgende Eigenschaften beobachtet worden: Sdp. 245 bis 255°, $d_{26°}$ 0,882 und 0,883, α_D — 10° 12′ und — 11°, S. Z. 14,5 und 17, V. Z. 15,7 und 20. Die Ausbeute betrug 10,9 und 14,8 %.

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1910**, 50.
[2]) Über das Öl des festen Lagambalsams s. dieses.
[3]) Arch. der Pharm. **250** (1912), 199.
[4]) Ebenda **221** (1883), 245.
[5]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1909**, 66, 81.
[6]) Ebenda **1911**, 48.

625. Nauligummiöl.

Nauligummi wird ein hellgelbes, teilweise mit schwarzen Streifen durchsetztes Ölharz genannt, das von *Canarium commune* L., einem großen, auf den Salomo-Inseln wachsenden Baum stammt. Einer Untersuchung des Imperial Institute in London zufolge[1]) bestand das Ölharz aus 10,4 % ätherischem Öl, aus 81,8 % Harz, aus 3,7 % in Wasser löslichen Teilen (in der Hauptsache Anissäure) und aus 2,5 % Wasser. Das durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene, nach Anis riechende Öl war hellgelb und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}^{15°}$ 0,9592, $\alpha_{D20°}$ — 25,91°, $n_{D20°}$ 1,5348, S. Z. 0,65, E. Z. 1,6, E. Z. nach Actlg. 24,6. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck konnte das Öl in folgende Fraktionen zerlegt werden: 175 bis 190° (1,7 %), 190 bis 205° (5,8 %), 205 bis 220° (11,7 %), 220 bis 227° (16,7 %), 227 bis 236° (57,7 %), Rückstand 6,4 %. Das Öl enthielt gegen 34 % Anethol und wenig Terpene. Dem Urteil von Fachleuten zufolge soll das Öl an Stelle von Anisöl Verwendung finden können, wenn es auch weniger stark im Geruche ist. Das bei der Destillation zurückbleibende Nauliharz ähnelt in mancher Hinsicht dem Dammarharz und kann für die Herstellung von Lacken und Firnissen gebraucht werden.

626. Öl des Harzes von Canarium strictum.

Schwarzer Dammar, der in Indien für industrielle und medizinische Zwecke Verwendung findet, ist das Harz der bei Travancore massenhaft wachsenden Burseracee *Canarium strictum* Roxb. Die Bäume beginnen vom dritten Jahre an das Harz auszuscheiden. Um den Harzfluß zu erhöhen, legen die Eingeborenen um den Baum herum ein Feuer an, wobei die Pflanze mehr oder weniger geschädigt wird. Der schwarze Dammar kommt in schwarzen, glänzenden, knotenförmigen Stücken in den Handel und kann leicht zu einem staubhellen Pulver gemahlen werden, das weniger feucht und klebrig ist als gepulvertes Fichtenharz.

Beim Erhitzen auf 150° verlor schwarzer Dammar nach K. L. Moudgill[2]) 5 bis 7 % flüchtige Bestandteile, in der

[1]) Bull. Imp. Inst. **19** (1921), 459; **20** (1922), 496.
[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **44** (1925), T. 172.

Hauptsache ätherisches Öl. Durch Extraktion des gepulverten Harzes mit siedendem Alkohol und Destillation des eingeengten Auszugs mit Wasserdampf erhielt Moudgill ein ätherisches Öl mit den Konstanten: $\alpha_D + 5,1°$, $n_{D28°}$ 1,4680, das aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 104°) bestand. Beim Destillieren des eingeengten Auszugs mit überhitztem Wasserdampf ging unter Gasentwicklung ein Öl mit den Konstanten $d_{4°}^{28°}$ 0,9890, $n_{D28°}$ 1,5071 über. Trockene Destillation des Harzes bei 275 bis 440° lieferte Kohlendioxyd, Ammoniak, gasförmige Kohlenwasserstoffe und 80 bis 85 % eines tiefblauen Öls, das Azulen, Heptan, Heptin, d-α-Pinen und ein bicyclisches Sesquiterpen enthielt.

627. Kamerun-Elemiöl.

Das in einer Ausbeute von 15 bis 20 % aus einem afrikanischen oder Kamerun-Elemi [1]) erhaltene Öl war eine farblose, wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. d 0,953. Es siedete in der Hauptmenge von 160 bis 175°. Die von 175 bis 200° übergehenden Anteile waren braun gefärbt [2]).

628. Nigeria-Elemiöl.

Ein Elemi aus Süd-Nigeria ist im Imperial Institute [3]) in London untersucht worden. Seine botanische Abstammung ist nicht bekannt. Das Harz war weiß oder blaßgelb bis gelbgrün, von ziemlich fester Konsistenz und durchsetzt mit braunen Stellen und vegetabilischen Resten. S. Z. 55,3; V. Z. 71,9. Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug 8,1 %; dieses war von blaß strohgelber Farbe und enthielt reichliche Mengen Phellandren; als Konstanten des Öls werden angegeben: $d_{15°}$ 0,8686, $[\alpha]_D + 50° 30'$.

Ein zweites Muster (S. Z. 37,8; V. Z. 46,2) enthielt 4,4 % ätherisches Öl.

---

[1]) In einem vor der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte gehaltenen Vortrag hat K. Dieterich (Pharm. Ztg. 58 [1913], 774) über westafrikanische (Kamerun-)Elemiharze berichtet, deren botanische Herkunft noch vollständig unbekannt ist. Wahrscheinlich sind die Kamerun-Elemis Sammelprodukte von verschiedenen Burseraceen, unter denen *Canarium Schweinfurthii* (siehe Uganda-Elemiöl S. 186) vertreten ist. In Ossidinge ist durch Dr. Mansfeld eine neue *Canarium*-Art entdeckt worden, die nach ihm *C. Mansfeldianum* benannt wurde und ebenfalls Elemiharz liefert.

[2]) A. Tschirch u. J. Cremer, Arch. der Pharm. **240** (1902), 320.

[3]) Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 252.

629. Öl von Dacryodes hexandra.

Westindisches Elemiöl.

Die zu den Burseraceen gehörige, auf Dominica, Martinique und Portorico einheimische *Dacryodes hexandra* Griseb. (*Pachylobus hexandrus* Griseb.) liefert große Mengen eines „*Tabonuco*" genannten Harzes, das von den lebenden Bäumen gesammelt wird. Es findet Verwendung bei der Herstellung von Fackeln und in der Lackfabrikation. Das rohe Harz ist eine sehr zähe, weiße, stark aromatisch riechende Masse, die, nach Ermittlung von A. More[1]), bei der Destillation mit Wasserdampf ungefähr 16% eines leicht flüchtigen Öls liefert. Schimmel & Co.[2]) erhielten aus einem aus Antigua bezogenen Harz etwas über 16% Öl. d_{15° 0,8875; $\alpha_D - 13°20'$. Bei der fraktionierten Destillation ging das Öl mit Hinterlassung von etwa 12 bis 13% Rückstand zwischen 156 und 180° über[1]). In der niedrigst siedenden Fraktion wurde l-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 128°) nachgewiesen; die ebenfalls linksdrehende Fraktion 173 bis 176° gab beim Sättigen mit trocknem Chlorwasserstoff ein kristallisierendes Chlorhydrat vom Smp. 71°, was auf Vorhandensein von l-Sylvestren hindeutete.

Da l-Sylvestren bis dahin noch in keinem Öl aufgefunden worden war, so schien eine Bestätigung dieses Befundes erwünscht. Schimmel & Co.[3]) nahmen zu diesem Zweck die Untersuchung ihres oben erwähnten, i. J. 1901 destillierten Öls wieder auf, das nunmehr folgende Eigenschaften aufwies: d_{15° 0,8880, $\alpha_D - 13°40'$ S. Z. 1,2, E. Z. 11,2, E. Z. nach Actlg. 56,0.

In die entsprechenden Anteile des sorgfältig fraktionierten Öls wurde Salzsäure eingeleitet und aus der Fraktion 168 bis 171° das reinste Chlorhydrat vom Smp. 68° gewonnen, während das aus den Fraktionen 171 bis 178° isolierte Chlorhydrat meist schon bei 63° schmolz, sich am Licht gelb färbte und allmählich etwas zersetzte. Daneben entstanden reichliche Mengen des im Kältegemisch flüssig bleibenden Chlorids.

Zur näheren Charakterisierung des l-Sylvestrens wurden 20 g Chlorhydrat aus der Fraktion 173 bis 175° vom Smp. 68° und $[\alpha]_D - 19,5°$ mit 20 g Anilin und 5 ccm Alkohol auf dem Drahtnetz solange erwärmt, bis sich Anilinchlorhydrat abschied, und darauf unter Zusatz von Essigsäure mit Wasserdampf destilliert. Das auf diese Art regenerierte l-Sylvestren (etwa 10 g) zeigte

[1]) Journ. chem. Soc. **75** (1899), 718.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 16.

[3]) Ebenda April **1914**, 46.

folgende Eigenschaften: Sdp. 172 bis 180°, $d_{15°}$ 0,8604, α_D — 45° 0′, $n_{D20°}$ 1,47838. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gab das l-Sylvestren die bekannte intensive Blaufärbung.

Weiter haben Schimmel & Co. das aus dem Öl gewonnene l-Chlorhydrat vom Smp. 68° mit der gleichen Menge d-Sylvestrenchlorhydrat vom Smp. 71° gemischt und aus Methylalkohol kristallisiert. Dabei wurde inaktives Carvestrenchlorhydrat vom scharfen Smp. 52° erhalten, wodurch die von A. More nur wahrscheinlich gemachte Anwesenheit von l-Sylvestren in diesem Öl einwandfrei bewiesen schien. Da nun nach den neueren Untersuchungen Sylvestrenchlorhydrat entsteht, wenn man trockne Salzsäure in eine carenhaltige Fraktion einleitet, so ist der Beweis dafür, daß Sylvestren ein ursprünglicher Bestandteil des Öls von *Dacryodes hexandra* ist, nicht geliefert.

In der untersten Fraktion konnte α-Pinen (Sdp. 156 bis 160°) durch seine Nitrolbenzylaminverbindung (Smp. 122°) nachgewiesen werden, während Anteile vom Sdp. 164 bis 167° mehrfach ohne Erfolg auf β-Pinen geprüft wurden. Camphen schien spurenweise in der Fraktion 164 bis 167° zugegen zu sein, da nach der Hydratisierung und Verseifung eine kleine Menge Öl erhalten wurde, die nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat deutlich nach Campher roch.

630. Maaliöl.

Im Jahre 1907 erhielten Schimmel & Co.[1]) von dem Kaiserlichen Gouverneur von Samoa unter der Bezeichnung „*Ma'ali*"-Harz[2]) einen elemiähnlichen Balsam, der bei der Destillation mit Wasserdampf 16% eines hellgrünen, bei gewöhnlicher Temperatur fest werdenden Öls lieferte. Die Stammpflanze des auf Samoa „*Maali*" oder „*Mafoa*" genannten Baumes ist nach H. Thoms[3]) *Canarium samoense* Engl.

Maaliöl riecht schwach balsamisch, etwas an Teerosen erinnernd; seine Konstanten waren folgende: α_D + 7° 15′, V. Z. 3,3, E. Z. nach Actlg. 46,6, löslich in etwa 1 Vol. 90%igen und in etwa 3 Vol. 80%igen Alkohols. Es verflüssigte sich zwischen

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 79.

[2]) Der Ma'alibalsam wird auf Samoa zum Steifen der Haare und zum Einbalsamieren der Leichname hoher Häuptlinge benutzt. O. Thiele, Über wirtschaftliche Verwertung ethnologischer Forschungen. Tübingen 1906, S. 36, Anm.

[3]) Notizbl. bot. Garten Berlin 27 (1901), 137; Apotheker-Ztg. 16 (1901), 822.

65 und 80°. Die Acetylierungszahl fällt trotz des hohen Alkoholgehalts so niedrig aus, weil beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung eine Sesquiterpenbildung eintritt, von der weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird.

Aus der kristallinischen Paste ließ sich durch Absaugen eine farb- und geruchlose Kristallmasse gewinnen, die durch Kristallisation aus 70%igem Alkohol oder aus Petroläther seidenglänzende, oft fingerlange Nadeln mit folgenden Eigenschaften gab. Smp. 105°; $[\alpha]_D + 18,333°$; Sdp. um 260°; E. Z. nach Actlg. 16,0 (es entsteht ein Sesquiterpen), leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Benzol und andern organischen Lösungsmitteln. Mit Phenylisocyanat entstand selbst nach langem Stehen kein Phenylurethan, auch mit Semicarbazid und Bisulfit erfolgte keine Reaktion, dagegen trat mit konzentrierter Ameisensäure schon in der Kälte Verflüssigung und Abscheidung eines Öls ein, wobei das Reaktionsgemisch infolge der Wasserabspaltung trübe wurde. Der fragliche Körper ist nach alledem ein Sesquiterpenalkohol, dem nach der Elementaranalyse die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ zukommt.

Aus diesem „Maalialkohol" entsteht beim Erwärmen mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit konzentrierter Ameisensäure, das zugehörige Maali-Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9190, $\alpha_D + 121° 20'$, $[\alpha]_D + 131,99°$, $n_{D20°}$ 1,52252, Mol.-Refr. 67,98, Sdp. 270,8 bis 271,0° (754 mm), löslich in etwa 9 und mehr Vol. 95%igen Alkohols. Die Lösung des Sesquiterpens in Eisessig wird durch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure indigoblau gefärbt. Bei der Elementaranalyse wurden auf die Formel $C_{15}H_{24}$ stimmende Zahlen gefunden.

Ein Nitrosochlorid oder Nitrosat sowie Anlagerungsprodukte von Chlor- oder Bromwasserstoff wurden nicht erhalten, auch war eine Hydratisierung nicht möglich.

Beim Behandeln des Maalialkohols mit gesättigter wäßriger Bichromatlösung, die mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist, in der Wärme, schmilzt er zunächst und geht teilweise in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten in Form einer dunkelrotbraunen, kristallinischen Chromsäureverbindung[1]) aus. Man kann den

[1]) Im Anschluß an den Maalialkohol haben Schimmel & Co. (*loc. cit.* 82, Anm.) eine Anzahl andrer Sesquiterpenalkohole auf ihr Verhalten gegen Chromsäure untersucht und in den meisten Fällen auch Verbindungen beobachtet. Doch sind diese häufig, z. B. beim Santalol, dicke Öle, oder aber so

Körper auch herstellen, wenn man etwa 5 g des Alkohols in ungefähr 50 ccm einer etwa 15%igen wäßrigen Lösung von reiner Chromsäure einträgt und unter langsamen Erwärmen und häufigem Schütteln digeriert. Wird diese Reaktionsmasse aus Alkohol und Petroläther umkristallisiert, so liefert sie prächtige, purpurrote, lange, derbe Nadeln, bei schneller Kristallisation zarte, ziegelrote Nädelchen, die bei 111° schmelzen. Schimmel & Co. sprachen diese Verbindung als Additionsprodukt $(C_{15}H_{26}O)_2CrO_3$ an; nachdem aber später H. Wienhaus[1]) nachgewiesen hat, daß gewisse tertiäre Alkohole, wie z. B. Ledumcampher und Patchoulialkohol, Chromate der Formel $(C_{15}H_{25})_2CrO_4$ bilden, dürfte auch die Verbindung des Maalialkohols diese Zusammensetzung besitzen.

Familie: MELIACEAE.

631. Cedrelaholzöl.

Etwa zwölf verschiedene Arten der in Amerika einheimischen Gattung *Cedrela* liefern ein angenehm riechendes Holz, das zur Herstellung von Zigarren- und Zuckerkisten Verwendung findet und fälschlich auch als Cedernholz bezeichnet wird.

Es sind bisher aus verschiedenen derartigen Hölzern ätherische Öle destilliert worden, aber nur bei einem einzigen ist die botanische Herkunft sicher festgestellt.

1. Cedrelaöl. Aus dem Holz von *Cedrela odorata* L. (*C. cedro* Loefl.; *Cedrus odorata* Mill.) hat F. Rabak[2]) 0,3% goldgelbes, nach Cedern riechendes ätherisches Öl destilliert. Es hatte die Eigenschaften: d_{25° 0,947, n_{D25° 1,5038, S. Z. 3,9, E. Z. 41,5, E. Z. nach Actlg. 51, trübe löslich in 6 Vol. 80%igen Alkohols.

---

leicht in die Komponenten zersetzlich, daß sie im reinen Zustand nur von einigen wenigen Sesquiterpenalkoholen erhalten werden konnten. Patchoulialkohol lieferte mit Chromsäure ein Produkt in Form von rotbraunen Nadeln vom Smp. 52 bis 53°, der im Öl von *Eucalyptus globulus* enthaltene Sesquiterpenalkohol vom Smp. 88,5° gab orangerote Nadeln vom Smp. 78°, Ledumcampher gab ziegelrote Kristalle. Andre Alkohole dagegen, z. B. Kessoalkohol, kristallisierten selbst aus konzentrierteren Chromsäurelösungen unverändert wieder heraus.

[1]) H. Wienhaus, Berl. Berichte 47 (1914), 322. — Vgl. auch W. Treibs, Inaug.-Dissertation. Göttingen 1917.

[2]) Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911) 486.

2. Cedrelaholz von Corinto (Nicaragua)[1]. Ausbeute 2,3%. Gelbes Öl vom spez. Gewicht 0,906 und dem Drehungswinkel $\alpha_D - 17° 23'$.

3. Cedrelaholz aus Cuba[1]. Ausbeute 1,75%. Schwach gelb gefärbtes Öl vom spez. Gewicht 0,923 und dem Drehungswinkel $\alpha_D + 18° 6'$. Es enthält große Mengen Cadinen, dessen linksdrehendes, bei 118° schmelzendes Chlorhydrat dargestellt wurde.

4. Cedrelaholz vom La Plata[1]. Ausbeute 0,59%. Optisch inaktives Öl von hellblauer Farbe und dem spez. Gewicht 0,928.

5. Cedrelaholz aus Punta Arenas (Costa Rica)[1]. Ausbeute 3,06%. Hellblaues, von 265 bis 270° siedendes Öl. Spez. Gewicht 0,915; $\alpha_D - 5° 53'$. Besteht größtenteils aus Cadinen, wie durch Darstellung des bei 118° schmelzenden Dichlorhydrats dargetan wurde.

6. Cedrelaholz von *Cedrela brasiliensis* (*Cedrela odorata* L.?) aus Porto Alegre[2]. Aus den Sägespänen dieses Holzes wurde nur 0,5% eines hellblau gefärbten Öls vom spez. Gewicht 0,9348 und dem Drehungswinkel $\alpha_D - 0° 22'$ erhalten. Das Öl ist vielleicht identisch mit dem erwähnten La Plata Cedrelaholzöl.

632. Öl von Cedrela Velloziana.

Cedrela Velloziana Roem., ein 30 bis 45 m hoher Baum, ist in Brasilien als rote oder wohlriechende Ceder bekannt.

Die frischen, knoblauchartig riechenden Kapseln lieferten bei der Destillation 0,007% gelbes, dünnflüssiges ätherisches Öl von penetrantem, unangenehmem, etwas asafoetidaähnlichem Geruch. Es war leichter als Wasser und verursachte auf der Haut Röte, aber keine Blasen.

Die lufttrockne Rinde gab 0,019% ätherisches Öl, dünnflüssig, von gelber Farbe, leichter als Wasser, von penetrantem, terpentinähnlichem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack[3].

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 41.

[2]) Ebenda April 1896, 69. Nach dem Index Kewensis ist *Cedrela fissilis* Vell. synonym mit *C. brasiliensis* Juss.

[3]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 11 (1901), 356.

633. Calantasholzöl.

Nach W. L. Brooke[1]) enthält das Holz von *Toona calantas* Merrill et Rolfe, einer auf den Philippinen vorkommenden Meliacee, 0,3 bis 1,2 % eines wohlriechenden ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9494 bis 0,9498, $\alpha_{D20°}$ — 28,04 und — 32,87°, n_D 1,5037 bis 1,5038. Das Öl, das zum Imprägnieren billiger Hölzer dienen soll, enthält als einen Hauptbestandteil Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 118°). — Das wohlriechende Calantasholz wird zur Herstellung von Zigarrenkisten gebraucht.

634. Öl von Dysoxylon Fraseranum.

Aus dem zerkleinerten Holz von *Dysoxylon Fraseranum* Benth., einer in Neusüdwales vorkommenden, als „Rose wood" oder „australisches Mahagoni" bekannten Meliacee, gewann A. R. Penfold[2]) durch Wasserdampfdestillation 1,3 bis 2,7 % (bezogen auf das frische Holz) blauer, viskoser, speckartig riechender Öle mit den Konstanten: $d_{15°}^{15°}$ 0,930 bis 0,9389, $\alpha_{D20°}$ — 5°, $n_{D20°}$ 1,5035 bis 1,5046, E. Z. 2,2 bis 10,6, E. Z. nach Actlg. 40,4 bis 62,5, unlöslich in 10 Vol. 80- und 90 %igen Alkohols. Ein Teil des Öls blieb stets in dem Destillationsmaterial zurück und konnte selbst durch längere Destillation nicht aus den Holzspänen isoliert werden. Zwei der gewonnenen Öle bestanden zum großen Teil aus Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 118 bis 119°), ferner waren wahrscheinlich Copaen, Aromadendren und Spuren von Azulen zugegen. Das dritte Öl enthielt drei bisher noch nicht beobachtete Sesquiterpene, 0,75 % Azulen (Pikrat, Smp. 118 bis 119°), einen Sesquiterpenakohol und Spuren eines Phenols. Eins der Sesquiterpene gab mit Chlorwasserstoff bei — 20° ein Dihydrochlorid $C_{15}H_{24}Cl_2$ (Smp. 108 bis 109°), aus dem das Sesquiterpen (Sdp. 136 bis 137° [10 mm]; $d_{15°}^{15°}$ 0,9236, $\alpha \pm 0$; $n_{D20°}$ 1,5063) regeneriert wurde. Behandlung des Sesquiterpens mit Schwefel bei 180 bis 215° lieferte Cadalin (Pikrat, Smp. 114 bis 115°). Demnach ist das Sesquiterpen, das der Verfasser Dysoxylonen nannte, zu denen vom Cadinentypus zu rechnen. Die beiden andern Sesquiterpene wurden durch

[1]) Philippine Journ. of Sc. 26 (1925), 1. Nach Journ. Soc. chem. Ind. 44 (1925), B. 299 und Perfum. Record 16 (1925), 125.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 61 (1928), 337.

Erhitzen mit Schwefel in Azulen übergeführt und sind daher augenscheinlich Hydroazulene. Nähere Angaben über die Zerlegung der Öle in Fraktionen, deren Untersuchung und die Isolierung von Azulen mittels Phosphorsäure finden sich in der Originalarbeit.

635. Öl von Melia azadirachta.

Die Blätter des („Neem“- oder „Nim“-) Baumes *Melia azadirachta* L. werden in Indien als Insektenvertilgungsmittel gebraucht. Bei der Destillation entwickeln sie einen Geruch nach Allyl-Verbindungen, ohne ein öliges Destillat zu geben. Wenn die frischen Blätter mit Wasser zerrieben werden, so entsteht ein Senföl[1]).

Auch das fette Öl der Samen ist durch einen unangenehmen Geruch und einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet. Den riechenden Bestandteil des Öls gewannen E. R. Watson, N. G. Chatterjee und K. Ch. Mukerjee[2]), indem sie das Öl einer längern Destillation mit Wasserdampf unterwarfen. Hierbei wurden zwei Proben gewonnen, von denen die eine Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, die andere außer diesen Elementen noch eine beträchtliche Menge Sauerstoff enthielt. Der Sauerstoff deutete auf die Gegenwart von Fettsäuren hin. Die schwefelhaltige Verbindung, deren Reindarstellung bis jetzt noch nicht gelang, war offenbar kein Merkaptan, da sie mit Bleiacetat keinen Niederschlag gab. Beim Kochen des ätherischen Öls mit Kaliumhydroxyd und folgendem Ansäuern entwich sämtlicher Schwefel als Schwefelwasserstoff.

Familie: POLYGALACEAE.

636. Senegawurzelöl.

Die dem östlichen Nordamerika angehörende Senega, *Polygala senega* L., enthält nach L. Reuter[3]) in ihrer Wurzel 0,25 bis 0,33% ätherisches Öl, das aus einem Gemisch von Methylsalicylat und einem Ester der Baldriansäure besteht.

Auch eine Anzahl andrer Arten der Gattung *Polygala* geben bei der Destillation Salicylsäuremethylester. P. van Romburgh[4]) fand diesen Ester in den Wurzeln von *Polygala variabilis* H. B. et K. *β. albiflora* DC., von *Polygala oleifera* Heckel und *Polygala javana.*

---

[1]) Pharmaceutical Journ. **70** (1903), 755.

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), T. 387.

[3]) Arch. der Pharm. **227** (1889), 313.

[4]) Recueil des trav. chim. des P.-B. **13** (1894), 421; Chem. Zentralbl. **1895**, I. 848.

Bourquelot[1]) wies Methylsalicylat in den Wurzeln von *Polygala vulgaris* L., *Polygala calcarea* F. Schultz und *Polygala depressa* Wenderoth nach.

Aus den Untersuchungen Bourquelots geht hervor, daß das Methylsalicylat in der Wurzel nicht als solches fertig gebildet ist, sondern erst durch Einwirkung eines Enzyms, das er mit Gaultherase[2]) bezeichnet, auf das Glucosid Gaultherin entsteht.

E. T. Wherry[3]) fand dieses Glucosid in 27 verschiedenen in Amerika vorkommenden *Polygala*-Arten.

637. Öl von Serucidaca longipedunculata.

Aus pulverisierten Wurzelteilen der aus West-Usambara stammenden Polygalacee *Serucidaca longipedunculata* Fresenius hat W. Lenz[4]) durch Extraktion mit niedrigsiedendem Petroläther eine dickflüssige, leicht kristallisierende Masse isoliert, die deutlich nach Wintergrünöl roch. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Verseifungsflüssigkeit zeigte mit stark verdünnter Eisenchloridlösung die für Salicylsäure charakteristische Violettfärbung.

Familie: EUPHORBIACEAE.

638. Cascarillöl.

Oleum Cascarillae. — Essence de Cascarille. — Oil of Cascarilla.

Herkunft. Die hauptsächlich in der Pharmazie angewandte, von den Bahama-Inseln kommende Cascarillrinde von *Croton eluteria* Bennett und von *C. cascarilla* Bennett gibt bei der Destillation 1,5 bis 3% ätherisches Öl.

Eigenschaften. Cascarillöl ist gelb bis grünlich und hat einen schwachen, aromatischen Geruch und Geschmack. $d_{15°}$ 0,898 bis 0,925; $\alpha_D + 1$ bis $+ 13°$; $n_{D20°}$ 1,489 bis 1,496; S. Z. 2 bis 9; E. Z. 5 bis 12; E. Z. nach Actlg. 54 und 72. In 90%igem Alkohol ist es leicht löslich.

[1]) Compt. rend. **119** (1894), 802. — Journ. de Pharm. et chim. V. **30** (1894), 96, 188, 433; VI. **3** (1896), 577.

[2]) Von A. Schneegans Betulase genannt (Journal der Pharmacie von Elsaß-Lothringen **23** [1896], 17).

[3]) Journ. Washington Acad. Sciences **17** (1927), 191; Chem. Zentralbl. **1927**, I. 2914.

[4]) Arbeiten a. d. Pharm. Institut der Universität Berlin **10** (1913), 177.

Zusammensetzung. Durch die älteren Untersuchungen ist kein Bestandteil sicher ermittelt worden. K. Voelckel[1]) trennte das Öl durch Fraktionieren mit Wasserdampf in zwei Portionen. Der erste Teil war dünnflüssig, siedete bei 173°, hatte das spez. Gewicht 0,862 und war fast sauerstofffrei. Das später überdestillierende Öl war dickflüssig und sauerstoffhaltig. Nach Gladstone[2]) besteht das Öl aus zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine nach Citronen riecht, bei 172° siedet und wahrscheinlich Dipenten ist[3]). Der zweite Kohlenwasserstoff wird als dem Calmusöl ähnlich bezeichnet und ist vermutlich ein Sesquiterpen.

Eine spätere Arbeit von G. Fendler[4]) gewährt einen besseren Einblick in die Zusammensetzung des Öls. Die saure Reaktion des von ihm untersuchten Cascarillöls ($d_{15°}$ 0,914; $[\alpha]_{D15°}+4,81°$) war durch einen Gehalt von etwa 2% freier Säure bedingt, die durch Ausschütteln des mit Äther verdünnten Öls mit schwacher Sodalösung abgetrennt wurde. Durch fraktionierte Destillation konnte das Säuregemisch in ein flüssiges Destillat und einen kristallinischen Rückstand geschieden werden. Ersteres bestand aus einer mit Undecylensäure isomeren Säure $C_{11}H_{20}O_2$, die den Namen Cascarillsäure erhielt. Sie siedet bei 270°, hat bei 20° das spezifische Gewicht 0,9324 und schmilzt bei −18°. Der Schmelzpunkt des Amids $C_{10}H_{19}CONH_2$ liegt bei 78°. Der bereits erwähnte kristallinische Destillationsrückstand schmolz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 58° und bestand nach der Analyse der Silbersalze aus einem Gemenge von 80% Palmitin- mit 20% Stearinsäure.

Nachdem die Säuren entfernt waren, wurde das Öl mit 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt und auf diese Weise 0,3% Eugenol isoliert (Benzoylverbindung, Smp. 71°; Analyse).

Die niedrigst siedenden Anteile des Cascarillöls gingen von 155 bis 157° über. Ihr spezifisches Gewicht war 0,845 bei 20°, der Drehungswinkel $\alpha_D + 2,11°$ bei 21°. Durch Anlagerung von

[1]) Liebigs Annalen **35** (1840), 307; vgl. auch Trommsdorff, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **26**, II (1833), 136.

[2]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 547.

[3]) J. W. Brühl, Berl. Berichte **21** (1888), 152.

[4]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 671. — H. Thoms, Apotheker-Ztg. **14** (1899), 562.

1 Mol. Salzsäure und von 2 Mol. Brom entstanden ölige Verbindungen. Der Schmelzpunkt des Nitrosochlorids lag bei 91 bis 92°, der des Nitrolpiperidins bei 112°. Nach diesen Resultaten ist das Terpen als nicht identisch mit Pinen anzusehen.

In der von 170 bis 173° siedenden Fraktion wurde durch Darstellung des cymolsulfosauren Bariums sowie der bei 155 bis 156° schmelzenden p-Oxyisopropylbenzoësäure Cymol nachgewiesen. Vermutlich war neben dem Cymol auch etwas l-Limonen zugegen.

Die hochsiedenden Bestandteile des Cascarillöls werden aus zwei Sesquiterpenen vom Siedepunkt 255 bis 257° und 260 bis 265°, sowie aus einem zwischen 280 und 290° siedenden Alkohol $C_{15}H_{23}OH$ gebildet. Keiner dieser drei Körper gab charakteristische Derivate.

639. Öl von Croton gratissimus.

Der in Südafrika einheimische Strauch *Croton gratissimus* Burch. wird daselbst seines Wohlgeruchs wegen als Parfüm benutzt[1]).

Er ist in Deutsch-Südwestafrika sehr verbreitet und findet bei den Eingeborenen zur Herstellung von Salben Verwendung. Eine Probe von Früchten und Blättern lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 0,7 % eines grünlichen, im Geruch an Calmusöl erinnernden Öls[2]).

640. Öl von Croton glandulosus.

Croton glandulosus L. ist nach R. Glenk[3]) ein in Amerika gemeines Unkraut, das bei der Destillation mit Wasserdampf geringe Mengen eines nach Lemongrasöl riechenden Öls liefert.

Die in Mexico *„Picosa"* genannte Pflanze *Croton ciliato-glandulosus* enthält 1,591 % ätherisches Öl[4]).

641. Copalchirindenöl.

Aus der Copalchirinde von *Croton niveus* Jacq. (*C. pseudo-china* Cham. et Schlecht.) wurden nach Mauch[5]) 0,15 % ätherisches Öl erhalten.

[1]) D. A. Rosenthal, Heil-, Nutz- und Giftpflanzen aller Länder. Erlangen 1862, S. 835.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 110.

[3]) Journ. Americ. pharm. Ass. **13** (1924), 1029.

[4]) Annales del Instituto medico nacional **12** (1913), 102; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 127.

[5]) Wittsteins Vierteljahrsschrift **18**, 161; Pharm. Jahresber. **1869**, 125.

642. Öl von Cathetus fasciculata.

Die im südlichen China, in Cochinchina und Tongkin vorkommende Euphorbiacee *Cathetus fasciculata* Lour. (*Phyllanthus cochinchinensis* Muell.) enthält ein ätherisches Öl, von dem Proben mehrfach in Europa untersucht worden sind[1]. Die Pflanze ist in Annam (Hinterindien) unter dem Namen „Bruyère d'Annam" bekannt. Das Öl hat eine hellgelbe bis grüne Farbe und erinnert im Geruch etwas an Cajeputöl. $d_{15°}$ 0,8826 bis 0,8905; $\alpha_D - 1° 22'$ bis $- 6° 5'$; $n_{D20°}$ 1,4754 bis 1,4792; S. Z. 1,1 bis 4,2; E. Z. 3,5 bis 10,45; E. Z. nach Actlg. 42,0 bis 53,2; löslich in 0,5 bis 3,5 Vol. 90 %igen Alkohols, von 80 %igem Alkohol reichten noch nicht 10 Vol. zur Lösung aus.

Von Bestandteilen ist Cineol zu nennen, das von Schimmel & Co. durch die Jodolverbindung (Smp. 112°) identifiziert wurde. Dem Geruch nach zu urteilen, sind auch Cymol und Linalool zugegen. Gattefossé stellte in einem Öl die Gegenwart von 5,2 % Aldehyd fest.

Ähnlich verhielt sich ein von Schimmel & Co. vor Jahren unter dem Namen „Essence de bruyère du Tonkin" bemustertes Öl, nur war hier die Drehungsrichtung eine andre: $d_{15°}$ 0,8787, $\alpha_D + 10° 32'$, $n_{D20°}$ 1,47009, S. Z. 1,7, E. Z. 5,9, E. Z. nach Actlg. 45,2, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Auch hier konnte Cineol durch die Jodolreaktion nachgewiesen werden.

Eine australische „Essence de bruyère", deren botanische Herkunft unbekannt ist, ist im Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 100 beschrieben. Angenehm aromatisch riechendes Öl von blaßgrünlichblauer Farbe (Spuren Kupfer): $d_{15°}$ 0,8587, $\alpha_D + 2° 44'$, löslich in 4,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

643. Öl von Excoecaria agallocha.

Unter den in den Tropen gebräuchlichen Riechhölzern spielt das Excoecariaholz von *Excoecaria agallocha* L. eine gewisse Rolle[2]. Es wird in einigen Teilen von Niederländisch-Indien unter dem Namen *„Menengen"* zu Räucherzwecken angewandt, doch brennt nur das Kernholz weniger alter Bäume mit

---

[1] Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 100; **1915**, 12; **1922**, 16. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 5. — J. Gattefossé, Parfum. moderne **15** (1922), 90.

[2] W. G. Boorsma, Bull. du dép. de l'agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1. — Vgl. auch I. Moeller, *Lignum Aloes* und Linaloëholz. II. Mitt. Pharmazeut. Post **1898**, 22.

aromatischem Rauch. In verharztem Zustand ist das Holz völlig geruchlos, sehr hart, rotbraun, stellenweise fast schwarz, auf dem Durchschnitt glänzend und hat bitteren Geschmack.

Mit Wasserdampf flüchtige Produkte sind in erheblicher Menge nicht vorhanden. Durch Ausziehen mit Petroläther wurden 24 % einer hellgelben, firnisartigen Masse gewonnen, die aus einem Gemenge zweier Säuren und eines Esters bestand, die noch nicht näher charakterisiert werden konnten. Das weitere Extrahieren des Holzes mit Äther ergab 12 % Extrakt, das einen Ester enthielt, dessen Alkohol bei 85° schmilzt. Durch darauffolgende Behandlung mit Alkohol wurden 10 % Extrakt gewonnen, das durch Chloroform in zwei Teile zerlegt werden konnte.

644. Stillingiaöl.

Die purgierend wirkende Wurzel der in Nordamerika von Virginia bis Florida einheimischen und westwärts bis Kansas und Texas verbreiteten *Stillingia silvatica* L. gibt bei der Destillation 3,25 % eines hellgelben, auf Wasser schwimmenden Öls[1]).

645. Öl von Euphorbia pilulifera.

Euphorbia pilulifera L., eine von den Fidschi-Inseln stammende Euphorbiacee, enthält nach F. B. Power und H. Browning[2]) 0,018 % flüchtiges Öl vom Sdp. 235 bis 260°, das die Farbreaktion auf Furfurol gibt.

646. Öl von Aleurites moluccana.

Aus Lumbang-Öl, einem fetten Öl, das aus den Früchten von *Aleurites moluccana* Willd. gewonnen wird, erhielten S. Santiago und A. P. West[3]) durch Dampfdestillation ein intensiv riechendes ätherisches Öl. Es siedet bei 80 bis 84°, ist löslich in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln und enthält anscheinend Aldehyde und ungesättigte Verbindungen.

Familie: ANACARDIACEAE.

647. Mastixöl.

Oleum Masticis. — Essence de Mastic. — Oil of Mastiche.

Herkunft. Mastix ist der an der Luft eingetrocknete Harzsaft der immergrünen Mastixpistazie *Pistacia lentiscus* L. Sie wächst auf mehreren Mittelmeerinseln und den südlichen Küsten

[1]) W. Bichy, Americ. Journ. Pharm. **57** (1885), 531.
[2]) Pharmaceutical Journ. **90** (1913), 506.
[3]) Philippine Journ. of Sc. **32** (1927), 41. Nach Perfum. Record **19** (1928), 345.

des Mittelmeeres bis Marokko und den Kanarischen Inseln. Die Harzgewinnung findet aber hauptsächlich auf der Insel Chios statt, wo der Baum zu diesem Zwecke kultiviert wird.

Die Mastixpistazie ist, wie H. Banning[1]) ausführt, in ihren Lebensansprüchen nur empfindlich gegen strenge Winter, die, wie beispielsweise der von 1849/50 auf Chios, die Bestände fast gänzlich vernichten können. Die auf Chios angebaute Varietät wird von den Botanikern als *Pistacia lentiscus* var. *chia* bezeichnet und unterscheidet sich von den wildwachsenden Arten besonders durch ihren baumartigen Charakter.

Zur Gewinnung größerer Mastixharzmengen bohrte man früher die Bäume mit einem kleinen, scharfen Eisen an. Jetzt werden zu ihrer größeren Schonung nur 6 bis 7 leichte Rindeneinschnitte am Stamm und an den stärkeren Zweigen gemacht. Im Hinblick auf die Orientierung der Harzgänge sind Kreuzschnitte rationeller als die meist üblichen Längsschnitte; auch eine Art Ringelschnitte scheint üblich zu sein. Aus diesen perlt eine Flüssigkeit, die nach und nach erhärtet und zunächst in „Tränen" am Baume kleben bleibt, aber, wenn zu reichlich vorhanden, zu Boden fällt. Die Tränen werden mit einer Zange oder einem Messer vom Baume in ausgekleidete Körbe gesammelt. Um Verunreinigungen des abtropfenden Harzes zu verhüten, wird der Boden unter den Bäumen rings um den Stamm geebnet und gefegt, worauf eine dünne Schicht Asche gestreut, weiße Tücher ausgebreitet oder Steinplatten gelegt werden. Das Harz bleibt nicht am Boden kleben, sondern erhärtet und wird nach 2 bis 3 Wochen von Frauen und Kindern mit der Hand eingesammelt.

Im Handel werden zwei Qualitäten Mastixharz unterschieden: die Tränen oder Mastixkörner *(mastiche in granis)* und die Blockware. Die schönsten Sorten von Mastix sind nur ungefähr 0,5 bis 2 cm im Durchmesser messende, durchsichtige Tränen oder etwas verlängerte walzenförmige Stückchen, die in ganz frischem Zustand etwas grünlich sind. Dieser grünliche Schimmer verliert sich aber bald und macht völliger Farblosigkeit Platz. Die geringwertige Ware ist etwas gelblich oder bräunlich, durch Pflanzenteile, Erde und Sand mehr oder weniger verunreinigt und zusammengeflossen.

Ein Mastixbaum liefert 3 bis 4 Oka[2]) und mehr jährlich. Im Alter nimmt die Ertragsfähigkeit der Bäume ab. Zu Anfang dieses Jahrhunderts betrug die Jahresernte in diesem Artikel etwa 550000 bis 600000 kg, und zwar sowohl in Tränenware als auch in Blockware, wovon auf die Tränenware etwa zwei Drittel der Gesamternte fallen. Seitdem ist der Ertrag dauernd zurückgegangen, wobei gleichzeitig die Preise gestiegen sind.

Mastix gibt bei der Destillation 1 bis 3% ätherisches Öl.

Eigenschaften. Mastixöl ist farblos und riecht kräftig balsamisch nach dem Ausgangsmaterial[3]). $d_{15°}$ 0,857 bis 0,903; $\alpha_D + 22$ bis $+ 35°$; $n_{D20°}$ 1,468 bis 1,476; S. Z. bis 5; E. Z. 2,5

[1]) Archiv f. Wirtschaftsforschung im Orient **1917**, Heft 3/4.

[2]) 1 Oka = 1 bis $1^1/_3$ kg.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 64.

bis 19; E. Z. nach Actlg. 14 bis 32; es löst sich ziemlich schlecht in Alkohol, von 90%igem sind 4 bis 10 Vol. und von 95%igem bis zu 5 Vol. zur Lösung erforderlich, die aber meist nicht ganz klar ist und bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel Opalescenz bis Trübung zeigt.

Zusammensetzung. Das Öl beginnt bei 155° zu sieden[1]) und geht größtenteils bei 160° über. Mit verdünnten Säuren bildet es Terpinhydrat. Hiernach schien der Hauptbestandteil des Mastixöls d-Pinen zu sein; um diesen Kohlenwasserstoff direkt nachzuweisen, wurde das bei der Wasserdampfdestillation zuerst übergehende Destillat gesondert aufgefangen und näher untersucht[2]). Es hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 156 bis etwa 170°, $d_{15°}$ 0,8599, $\alpha_D + 32° 57'$, $n_{D20°}$ 1,46925. Eine Phellandrenreaktion mit salpetriger Säure wurde nicht erhalten. Eine Fraktion vom Siedepunkt 156 bis 157° ($d_{15°}$ 0,8615; $\alpha_D + 39° 14'$) gab eine ganz minimale Abscheidung eines bei 106° schmelzenden Nitrosochlorids (Benzylaminbase, Smp. 123 bis 124°). Die geringe Ausbeute an Nitrosochlorid aus einer so stark aktiven Pinenfraktion machte die gleichzeitige Anwesenheit von aktivem und inaktivem α-Pinen wahrscheinlich. Zum Nachweis beider wurde versucht, durch Permanganatoxydation daraus die entsprechenden Pinonsäuren zu erhalten. Es war aber nur möglich, d-α-Pinen durch Oxydation zu d-Pinonsäure vom Smp. 104° ($[\alpha]_D + 90,15°$ [8,8717%ige Lösung in Chloroform]; Semicarbazon, Smp. 204°) nachzuweisen. Es scheint jedoch, daß auch noch ein andrer Kohlenwasserstoff in diesem Anteil vorhanden ist, denn es hatten sich, neben den Pinonsäuren, Säuren vom Smp. 95 bis 98° und 183 bis 185° gebildet, die nicht näher identifiziert wurden. Anteile vom Siedepunkt 159 bis 162°, in denen β-Pinen oder Sabinen vermutet werden konnte, lieferten bei der Oxydation mit Permanganat nicht die für diese beiden Verbindungen charakteristischen Oxydationsprodukte, sondern nur Oxalsäure.

Im Mastixöl kommt demnach neben wenig inaktivem α-Pinen hauptsächlich d-α-Pinen vor; außerdem scheint noch ein andres, bisher nicht zu charakterisierendes Terpen anwesend zu sein.

---

[1]) F. A. Flückiger, Arch. der Pharm. **219** (1881), 170.
[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

Ein aus den Blättern des Mastixbaumes gewonnenes Öl[1]) zeigte die Eigenschaften: d 0,887, $\alpha_D + 3°$. Es enthielt 5,8 % Ester und 13,5 % acetylierbare Bestandteile, ferner Pinen und vermutlich auch andre Terpene und Sesquiterpene. Im Geruch erinnert es an Rauten- und Sadebaumöl.

Aus dem fetten Öl der Samen des Mastixbaumes haben E. Sernagiotto und N. Vita[2]) durch Destillation mit Wasserdampf etwa 0,5 % eines ätherischen Öls gewonnen, das einen terpenartigen Körper enthält. Die Eigenschaften des flüchtigen Öls sind: $d_{15°}$ 0,8654, $\alpha_D + 0$. Es siedet bei 165°. Bromzahl 285,4.

648. Chios-Terpentinöl.

Herkunft. Der schon den Alten[3]) bekannte Chios-Terpentin wird durch Einschnitte in den Stamm der im Orient verbreiteten *Pistacia terebinthus* L. hauptsächlich auf der Insel Chios gewonnen. Der Chios-Terpentin hat die Konsistenz des gewöhnlichen Coniferen-Terpentins und besteht wie dieser aus einem Gemenge von Harz mit ätherischem Öl. Bei der Destillation mit Wasserdampf werden aus diesem Terpentin rund 14 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Chios-Terpentinöl hat einen angenehmen, mild terpentinartigen Geruch, der zugleich etwas an Macis und Campher erinnert. $d_{15°}$ 0,868 bis 0,869; $\alpha_D + 12° 6'$[4]) bis $+ 19°45'$[5]).

Zusammensetzung. Das Öl siedet nach der Behandlung mit Natrium bei 157° und hat, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht, die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$. Das Destillat gab mit trockner Salzsäure gesättigt nach einigen Wochen eine feste Verbindung[4]). Hieraus geht hervor, daß das

---

[1]) Perfum. Record 4 (1913), 403.

[2]) Annali chim. applicata 4 (1915), 92; Journ. Soc. chem. Industry **34** (1915), 1061. — Chem. Zentralbl. **1917**, II. 230.

[3]) Chios-Terpentin ist der *τέρμινθος* des Theophrastus und der *τερέβινθος* andrer Autoren. Von dieser Bezeichnung leitet sich das jetzt für den Harzsaft der verschiedenen *Pinus*-Arten gebräuchliche Wort „Terpentin" ab. F. A. Flückiger and D. Hanbury, Pharmacographia, London 1879, S. 166.

[4]) Flückiger, Arch. der Pharm. **219** (1881), 170.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 57.

Chiosterpentinöl, ebenso wie das gewöhnliche Terpentinöl, zum größten Teil aus α-Pinen besteht.

Aus dem Harzsaft von *Pistacia terebinthus* var. *palaestina* Engl. hat L. Reutter[1]) 11 % ätherisches Öl erhalten, aus dem sich kleine Borneolkristalle (nähere Angaben fehlen) abschieden. Das Öl hatte die Dichte 0,8516; α_D —17°18'; n 1,4622.

649. Öl von Pistacia mutica.

Aus den Früchten der auf der Krim wildwachsenden Anacardiacee *Pistacia mutica* Fisch. et Mey. (Terpentin-Baum, „*Kewowoje*"-Baum) gewannen N. Demianoff und N. Niloff[2]) etwa 0,5 % ätherisches Öl, dessen Konstanten zwischen folgenden Grenzen schwankten: d_{20° 0,8509 bis 0,8671, α_D + 39,86° bis — 80°, n_D 1,4726 bis 1,4780, S. Z. 0,42 bis 5,11, E. Z. 6,07 bis 34,57, E. Z. nach Actlg. 36,07 bis 95,52.

Das mit 25 % Ausbeute aus dem Harz dieses Baumes destillierte Öl hatte die Konstanten; d_{20° 0,8503 bis 0,8666, α + 30,74° bis — 46,62°, n_D 1,4683 bis 1,470, S. Z. 0,43 bis 1,96, E. Z. 3,57 bis 31,81, E. Z. nach Actlg. 5,47 bis 46,94. Das Öl enthielt vor allem d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolpiperidin, Smp. 118°), l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), ferner dl-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°) und eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, die dem Myrtenol und Pinocarveol ähnelte.

Aus frischen Blättern von *Pistacia mutica* erhielten Rutowski, Winogradowa und Kondratzki[3]) bei der Destillation 0,02 % Öl.

650. Schinusöle.

Herkunft. Der in Südamerika einheimische Mollebaum oder peruanische Pfefferbaum, *Schinus molle* L., wird seiner schön gefiederten Blätter und wohlriechenden gelben Blütentrauben wegen in Südeuropa häufig angepflanzt, z. B. in Spanien in der Provinz Huelva. Die aromatischen Beeren dienen zur Bereitung eines weinartigen Getränks. Sie schmecken zuerst

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 51 (1913), 537.

[2]) Journ. des staatl. Botan. Gartens Nikita (Krim) 9 (1926), 49.

[3]) Arbeiten aus dem wissensch. Chem.-Pharm. Institut Moskau 1925, Heft 11, S. 5.

süß, später gewürzhaft und zuletzt scharf pfefferartig und finden in Griechenland vielfach an Stelle von Pfeffer Verwendung. Im Geruch ähneln sie, ebenso wie die Blätter, dem Elemi, erinnern aber auch an Pfeffer und Wacholder.

ÖL DER FRÜCHTE.

Ausbeute. Die Früchte geben bei der Destillation 3,35[1]) bis 5,2 %[2]) ätherisches Öl.

Eigenschaften. Dünnflüssiges, nach Phellandren riechendes Öl. Schimmel & Co.[2]) fanden folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,850, α_D + 46° 4′ bei 17°, löslich in 3,3 und mehr Teilen 90 %igen Alkohols. Ein in Mexiko gewonnenes Öl zeigte[3]): $d_{15°}$ 0,8600, α_D + 42° 30′, E. Z. 25,2, E. Z. nach Actlg. 56,5; anfangs klar löslich in 98 %igem Alkohol, bei Zusatz von 2 Vol. und mehr starke Trübung.

Ein anderes mexikanisches Öl[4]) war farblos und erinnerte im Geruch an Wasserfenchelöl. $d_{15°}$ 0,8320; α_D + 60° 40′; S. Z. 0,4; E. Z. 9,3; E. Z. nach Actlg. 14,0. Es löste sich klar in 0,5 Volumen und mehr 95 %igen Alkohols. Mit 5 Volumen 90 %igen Alkohols gab es eine trübe Lösung, die auf weiteren Alkoholzusatz allmählich in Opalescenz überging. Das Öl war reich an Phellandren, enthielt aber nur Spuren eines Phenols (Carvacrol?).

Die Konstanten eines spanischen Öls[4]) waren: $d_{15°}$ 0,8561, α_D + 62° 42′, $n_{D20°}$ 1,47877, löslich in etwa 4 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung. In bezug auf den Phellandren- und Phenolgehalt gilt dasselbe wie bei dem mexikanischen Öl.

Zusammensetzung. Durch Einleiten von Salzsäure in die niedrigst siedenden Anteile des Öls erhielt G. Spica[5]) ein festes, bei 115° schmelzendes Monochlorhydrat, dessen Bildung wahrscheinlich auf α-Pinen zurückzuführen ist. Ein Nitrosochlorid konnte aus der bis 170° siedenden Fraktion eines von E. Gildemeister und K. Stephan[6]) untersuchten Öls nur in minimaler

---

[1]) H. Helbing, Jahresb. der Pharm. 1887, 25.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 49.

[3]) Ebenda April 1908, 124.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. 1926, 112.

[5]) Gazz. chim. ital. 14 (1884), 204; Jahresber. d. Chem. 37 (1884), 1462.

[6]) Arch. der Pharm. 235 (1897), 589.

Menge erhalten werden, woraus hervorgeht, daß nur ein kleiner Teil des Öls, schätzungsweise höchstens 1/2 %, aus Pinen bestehen kann. Die Hauptmasse siedete von 170 bis 174° (d 0,839; α_D + 60° 21') und gab mit Natriumnitrit und Eisessig eine kräftige Phellandrenreaktion. Wie aus dem optischen Verhalten der verschiedenen Kristallisationen des Nitrits hervorgeht, ist das Phellandren des Schinusöls ein Gemenge von viel Rechts- mit sehr wenig Links-Phellandren. Nach Wallach[1]) besteht es in der Hauptsache aus d-α-Phellandren, möglicherweise ist aber auch etwas β-Phellandren zugegen.

Durch Alkali läßt sich aus dem Öl ein Phenol ausschütteln, das Spica wegen des bei 156° liegenden Schmelzpunktes seines Nitrits für Thymol[2]) ansprach. In dem von Gildemeister und Stephan untersuchten Öl war Carvacrol (Isocyanatverbindung, Smp. 140°), jedoch kein Thymol enthalten.

Spica beobachtete in der von 180 bis 185° siedenden Fraktion, die längere Zeit dem Licht ausgesetzt gewesen war, einen kristallinischen, bei 160° schmelzenden Körper und vermutete dessen Identität mit dem von Sobrero zuerst aufgefundenen Pinolhydrat $C_{10}H_{18}O, H_2O$, was aber ausgeschlossen ist, da Pinolhydrat schon bei 131° schmilzt.

ÖL DER BLÄTTER.

Eigenschaften. Bei einem in Mexiko destillierten Öl[3]) wurde gefunden: $d_{15°}$ 0,8583, α_D + 44° 50', $n_{D20°}$ 1,47665, E. Z. 7,2. Ein Öl aus Algier[4]) hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8658, α_D + 65° 20', E. Z. 3,4, E. Z. nach Actlg. 40,4. Zwei Destillate, die in Algier und in Grasse aus Zweigen mit Blättern gewonnen waren, verhielten sich wie folgt[4]): $d_{15°}$ 0,8634 und 0,8696, α_D + 50° 54' und + 46° 13', E. Z. 5,5 und 8,2, E. Z. nach Actlg. 29,4 und 43,4.

Zusammensetzung. Das Blätteröl enthält, wie das Öl der Früchte, große Mengen Phellandren[5]).

[1]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1905**, Heft 1, 2; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 674.

[2]) Nitrosocarvacrol schmilzt bei 153°.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 124.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1909**, 36. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 1107.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 124.

651. Öl von Rhus cotinus.

Aus den jungen Zweigen des Perückenbaumes, *Rhus cotinus* L. (*Cotinus coggygria* Scop.), haben G. Perrier und A. Fouchet[1]), in einer Ausbeute von 0,1 %, ein farbloses ätherisches Öl destilliert, das schwach nach Terpentinöl roch und folgende Eigenschaften hatte: d_{15° 0,875, α_D + 13°, n_D 1,4693, S. Z. 6,1, V. Z. 34,3. Es löste sich in 17 Teilen 80 %igen, 10 Teilen 85 %igen und 3 Teilen 90 %igen Alkohols. Mit 94 %igem Alkohol mischte es sich in jedem Verhältnis.

Ein aus Blättern und Blüten hergestelltes Öl desselben Baumes, das ihnen aus Südfrankreich als „Essence de Fustet" zugesandt worden war, haben Schimmel & Co.[2]) untersucht. Der Geruch des schwach blaßgelben, nahezu farblosen Öls war der wenig charakteristische der Terpene, vielleicht schwach an Neroli erinnernd. Es wurden folgende Konstanten ermittelt: d_{15° 0,8710, α_D + 32° 54′, n_{D20° 1,4887, S. Z. 0,9, E. Z. 20,4, lösl. in 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Die Destillation ergab, daß das Öl fast nur aus Terpenen bestand. Bei der Prüfung der niedrigst siedenden Fraktion vom Sdp. 161 bis 164° (d_{15° 0,8563) auf Camphen mit Eisessig-Schwefelsäure wurde Isobornylacetat erhalten, das bei der Verseifung Isoborneol ergab. β-Pinen ließ sich in dem Anteil vom Sdp. 164 bis 167° nicht mit Sicherheit nachweisen. Es entstanden bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat allerdings glänzende Blättchen eines schwerlöslichen Natriumsalzes, die vielleicht nopinsaures Natrium darstellten. Phellandren war in dem bei 170 bis 174° übergehenden Öl nicht enthalten. Dagegen war eine Fraktion vom Sdp. 174 bis 176° (d_{15° 0,8454; α_D + 54° 40′) limonenhaltig (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°; Dipentendihydrochlorid, Smp. 50°).

Rutowski, Winogradowa und Kondratski[3]) erhielten aus dem blühenden Kraut 0,15 % Öl. $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9136; α_D − 1,02°; n_{D20° 1,4885; S. Z. 0,49; E. Z. 3,33; E. Z. nach Actlg. 21,67; unlöslich in 90 %igem Alkohol.

Durch Wasserdampfdestillation der frischen und auch der trockenen Blätter des wildwachsenden Perückenbaumes ge-

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 1074.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 84.

[3]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut Moskau 1925, Heft 11, S. 83.

wannen B. N. Rutowski und N. A. Prokoptschuk[1]) 0,07 bis 0,19 % bzw. 0,134 bis 0,207 % ätherisches Öl, das nach der Rektifikation folgende Konstanten hatte: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,8366, $\alpha_D + 5,5^\circ$ n_{D20° 1,4817. Das Öl enthielt etwa 50 % Myrcen (Tetrabromid des Reduktionsproduktes [Dihydromyrcen], Smp. 87°), 10 bis 11 % α-Pinen (Pinonsäure, Smp. 103°), 8 bis 9 % Camphen (Borneol, Smp. 208°), ferner Linalool[2]) und α-Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 107°; Nitrolpiperidid, Smp. 150°).

652. Öl von Rhus aromatica.

Die Rinde von *Rhus aromatica* Ait. lieferte bei der Destillation 0,07 % eines dunkelbraunen, sauer reagierenden Öls, das in der Kälte feste Anteile ausschied und bei −15° ganz fest wurde. d_{22° 0,954; S. Z. 48,53; E. Z. 16,8. Es enthält Palmitinsäure und ein Phenol[3]).

653. Öl von Heeria paniculosa.

Die Beeren von *Heeria paniculosa,* einer im Zululande (an der Ostküste Afrikas) einheimischen und dort *Isifeku* genannten Anacardiacee, lieferten bei der Wasserdampfdestillation 4,47 bis 6,07 % ätherisches Öl. Das Öl, das vor allem in der Fruchtwand enthalten und durch keinen besonderen Geruch ausgezeichnet ist, bestand zum größten Teil aus Terpenen und hatte folgende Konstanten: d 0,832, α 3,75°[4]), S. Z. 1,6, E. Z. 4,2, E. Z. nach Actlg. 14,8[5]).

Familie: AQUIFOLIACEAE.

654. Paraguayteeöl.

Aus den getrockneten Paraguayteeblättern (von *Ilex paraguariensis* A. St. Hill. und andern *Ilex*-Arten) erhielt H. Haensel[6]) 0,775 % eines festen, dunkelgelben, bei 26,5° schmelzenden Öls. d_{15° 0,8875; $[\alpha]_{D20^\circ} + 3,73^\circ$; S. Z. 61; V. Z. 91.

---

[1]) Riechstoffindustrie **3** (1925), 172.
[2]) Die Art des Nachweises ist nicht angegeben.
[3]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **26** (1911), 387.
[4]) Die Richtung des Drehungswinkels wird im Referat nicht angegeben.
[5]) Chem. News **120** (1920), 277. Nach Bull. Roure-Bertrand Fils, avril **1921**, 135.
[6]) Pharm. Ztg. **49** (1904), 335.

Familie: CELASTRACEAE.

655. Öl von Evonymus atropurpureus.

Aus der Wurzelrinde von *Evonymus atropurpureus* Jacq. gewann H. Rogerson[1]) 0,01 % ätherisches Öl, das zwischen 120 und 160° (25 mm) siedete. Es zeigte eine starke Furfurolreaktion. Beim Stehen setzte sich aus dem Öl ein bei 120° schmelzender Körper ab, vielleicht Furan-β-monocarbonsäure.

656. Öl von Orixa japonica.

Durch Wasserdampfdestillation der Blätter und Zweige von *Orixa japonica* Thunb. (= *Celastrus orixa*), einer „*Kokusagi*" genannten Celastracee, erhielt Y. Shinosaki[2]) 0,01 % eines hellbraunen Öls, das ähnlich wie das Öl von *Lindera sericea* Blume (Kuromojiöl) roch. Das Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8974, $[\alpha]_D$ − 4,5°, $n_{D20°}$ 1,4750, löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 0, V. Z. 37,27, V. Z. nach Actlg. 100,3. Die Hauptbestandteile waren Camphen, Linalool, ein Terpenalkohol und sein Ester[3]).

657. Öl von Catha edulis.

Nach A. Beitter[4]) enthalten die Blätter von *Catha edulis* Forsk. sehr wenig ätherisches Öl von angenehmem, manchmal an Teeöl erinnerndem Geruch, das leichter als Wasser ist.

Familie: SAPINDACEAE.

658. Öl von Serjania serrata und S. piscatoria.

Aus den frischen Blättern der in Brasilien einheimischen Liane *Serjania serrata* Radlkofer erhielt Th. Peckolt[5]) bei der Destillation mit Dampf 0,1 % ätherisches Öl. $d_{15°}$ 0,917. Der Geruch war eigentümlich, penetrant, bisamähnlich.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 1042.
[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), A. 560.
[3]) Nähere Angaben fehlen in dem Referat.
[4]) Arch. der Pharm. **239** (1901), 31.
[5]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 366.

Auch die Blätter von *Serjania piscatoria* Radlkofer gaben bei der Destillation 0,03 % eines dünnflüssigen, nach Tabak und Bisam riechenden ätherischen Öls[1]).

659. Copalilloöl.

Aus Mexiko erhielten Schimmel & Co.[2]) ein als Copalilloöl bezeichnetes Muster eines Öls sowie eine Probe des Holzes, aus dem es destilliert worden sein soll. Als Stammpflanze kommt vermutlich *Exothea copalillo* Radlkofer in Frage, jedenfalls deutet der anatomische Bau des Holzes auf eine Sapindacee hin. Die Konstanten des Öls waren: $d_{15°}$ 0,8504, α_D + 0° 50′, S. Z. 10,2, E. Z. 13,1, lösl. in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Es erinnerte im Geruch an Linaloeöl.

Familie: RHAMNACEAE.

660. Öl von Ceanothus velutinus.

Die getrockneten Blätter von *Ceanothus velutinus* Dougl., „Mountain balm“, einer an den Abhängen des Felsengebirges in Nordamerika häufig wachsenden Rhamnacee, untersuchte J. W. Howard[3]). Mit Petroläther wurden den Blättern 6,73 % Extrakt entzogen, der nach der Behandlung mit Natronlauge bei der Wasserdampfdestillation 2,69 % eines ätherischen Öls lieferte. Sdp. 166 bis 167°; $n_{D25°}$ 1,4466.

E. V. Lynn, F. A. Lee und W. H. Clausen[4]) erhielten bei der Destillation frischer Blätter 0,1 % Öl. $d_{25°}$ 1,0157; α_D + 0; $n_{D20°}$ 1,5315. Es enthielt etwa 15 % Zimtaldehyd und wahrscheinlich Eugenol.

Familie: VITACEAE.

661. Cognacöl (Weinhefenöl).

Oleum Vitis Viniferae. — Huile Volatile de Cognac ou de Lie de Vin. — Oil of Cognac. Brandy oil.

Herkunft. Das spezifische, dem Wein (von *Vitis vinifera* L.) und dem Cognac eigentümliche Aroma wird durch das ätherische Weinfuselöl hervorgebracht. Es führt auch die Namen

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 362.
[2]) Bericht von Schimmel & Co., April **1915**, 53.
[3]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **11** (1922), 19.
[4]) Ebenda **12** (1923), 419.

Cognacöl[1]), Drusenöl, Weinbeeröl, Weinhefenöl oder Weinöl und ist das Produkt der Gärungstätigkeit der Weinhefe[2]). Deshalb findet es sich auch hauptsächlich in der aus dem Weine nach Beendigung der Gärung am Boden abgesetzten Hefe. Der Wein selbst enthält nur verschwindend kleine Mengen davon aufgelöst, nämlich in 40000 Teilen nur 1 Teil Öl.

Über die Bukettbildung beim Wein hat A. Rosenstiehl[3]) Untersuchungen angestellt und gefunden, daß die Blume des Weins, außer von der Beschaffenheit der Traube, von der Hefe abhängt, die spontan auf dem Wein wächst. Über die chemischen Vorgänge hierbei ist noch nichts Genaues bekannt; man nimmt an, daß ein Glucosid bei der Bukettbildung eine Rolle spielt, das durch ein der Hefe entstammendes Enzym unter Bildung eines wohlriechenden Stoffes gespalten wird.

Gewinnung. Zur Darstellung des Cognacöls werden entweder die nach dem Abziehen des klar gewordenen Weins in den Fässern verbleibenden Rückstände (flüssige Weinhefe) destilliert, oder es gelangen die nach Abpressen der Flüssigkeit zurückbleibenden Hefekuchen zur Verarbeitung. Die Destillation wird in den Weingegenden meist in sehr primitiver Weise ausgeführt. Als Destillationsapparat diente früher ein mit Blei ausgeschlagenes und mit einem Kühler verbundenes Faß[4]), dessen Inhalt mit direktem Dampf geheizt wurde.

Nach einer andern Beschreibung[5]) werden gewöhnliche Branntweinblasen benutzt, die mit Feuer geheizt werden, und die, um das Anbrennen der Hefe zu verhüten, mit einem Rührwerk versehen sind.

Vor der Destillation werden zuweilen zu der mit Wasser angerührten Hefe Zusätze verschiedener Art, deren Zweck nicht recht einzusehen ist, gemacht. Nach A. Rautert[4]) fügt man auf 50 kg Drusen 250 g Schwefelsäure hinzu, wodurch die Masse dünnflüssiger werden soll. In der Pfalz setzt man zu dem Ge-

[1]) Für die Handelsprodukte ist die Bezeichnung „Cognacöl" seit dem Versailler Vertrag nicht mehr zulässig.

[2]) Über die hierher gehörigen Hefepilze s. Bd. II, S. 2.

[3]) Compt. rend. **146** (1908), 1224, 1417; **147** (1908), 150. — Chem.-Ztg. **32** (1908), 814, 865; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 260, 534, 816, 1120.

[4]) Dingl. polytechn. Journ. **143** (1857), 71; Chem. Zentralbl. **1857**, 57.

[5]) Chemist and Druggist **50** (1897), 183.

misch von 1 Teil Drusen mit 5 Teilen Wasser 2% frisch gelöschten Kalk, 1% Pottasche und 1% Kochsalz. Das in der Vorlage aufgefangene Öl schwimmt auf dem alkoholhaltigen Wasser, aus dem durch Kohobation noch weitere Mengen Öl gewonnen werden. Die Ausbeute an Cognacöl aus Hefekuchen wird zu 0,036 bis 0,066% angegeben. Schimmel & Co. erhielten jedoch aus rheinischen und Pfälzer Weinhefen 0,07 bis 0,12% Cognacöl.

Durch Destillation von ingesamt 45000 kg abgepreßter ungarischer Weinhefe mit direktem Wasserdampf, der mit 8 Atm. Überdruck in die zu dreiviertel mit Weinhefe und Wasser gefüllte Blase geleitet wurde, gewann M. Fölsch[1]) 7,8 kg (0,0172%) Weinhefenöl und 1397 l (3,1%) reinen Alkohol. Die größte Ölausbeute betrug 0,041%, die geringste 0,009%. Die recht bedeutenden Unterschiede in den Ausbeuten sind darauf zurückzuführen, daß ein großer Teil der zur Verarbeitung gelangten Weinhefe durch längeres Lagern sauer geworden war.

Eigenschaften. Das rohe, meist durch Kupfer grün gefärbte Cognacöl enthält große Mengen freier Fettsäure, die, weil geruchlos, als wertloser Ballast zu betrachten ist. Zur Reinigung wird deshalb das Öl durch Ausschütteln mit Weinsäurelösung zunächst von Kupfer, dann durch Behandeln mit Sodalösung von den Fettsäuren befreit und bildet in diesem Zustand die zweite Qualität Cognacöl. Die feinste Sorte wird durch Rektifikation des so gereinigten Öls hergestellt. Hierbei wird noch ein Teil der schwach riechenden Ester der höheren Fettsäuren zurückgehalten, wodurch das Destillat natürlich an Stärke zunimmt. Die physikalischen Eigenschaften dieser drei Sorten, des rohen, gereinigten und rektifizierten Öls sind sehr verschieden. Es lassen sich aber allgemein gültige Unterscheidungsmerkmale nicht aufstellen.

Cognacöl besitzt einen betäubenden, im unverdünnten Zustand unangenehmen, üblen Geruch. Häufig ist noch ein von sorgloser Darstellung herrührender brenzliger Nebengeruch bemerkbar.

Das spezifische Gewicht der von der Mosel, aus Tirol, der Rheinpfalz und dem Rheingau stammenden rohen Cognacöle liegt zwischen 0,872 und 0,883[2]); $n_{D20°}$ 1,427 bis 1,436. Optisch

[1]) Riechstoffindustrie **3** (1928), 233.

[2]) Das von Grimm (s. später) untersuchte Cognacöl war, wie aus dem spez. Gewicht 0,85 bei 20° geschlossen werden muß, alkoholhaltig.

sind sie meist inaktiv oder schwach links- oder rechtsdrehend, α_D − 0° 3′ bis + 0° 43′. In 70%igem Alkohol ist das Öl wenig löslich, von 80%igem sind 1½ bis 5 Teile zur klaren Lösung erforderlich. Die Esterzahl schwankt zwischen 140 und 250, die Säurezahl von 25 bis 109[1]).

Das oben erwähnte, von Fölsch destillierte Cognacöl war hellgelb und hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,8771, α_{D20° + 0° 5′, n_{D20° 1,4296, löslich in 2 Vol. 80%igen Alkohols, S. Z. 54, E. Z. 208.

Wie von einer der bedeutendsten Weinhefenölbrennereien an der Mosel mitgeteilt wurde, soll die verschieden gute Löslichkeit der Cognacöle mit dem Alkoholgehalt der Weinhefen zusammenhängen. Je nachdem die Weinhefe mehr oder weniger Alkohol enthält, wird bei der Branntweingewinnung vom Branntwein auch entsprechend mehr oder weniger von den leicht löslichen Anteilen des Öls aufgenommen, so daß bei alkoholreicher Hefe ein schwerer lösliches Öl zurückbleibt als bei alkoholarmer Hefe.

Die Höhe des spezifischen Gewichts nimmt mit der Dauer der Destillation zu, die der Brenner aber nicht immer in der Hand hat, da je nach dem Alkoholgehalt der Weinhefe längere oder kürzere Zeit destilliert werden muß. Damit ist dann natürlich auch ein Wechsel im spezifischen Gewicht verbunden.

Niedrige Säurezahlen sollen Cognacöle aufweisen, wenn ganz frische Hefen zur Destillation kommen, während man die Hefen für gewöhnlich vorher preßt und in Gruben einlegt, wobei mehr flüchtige Säure entsteht.

Ein von Schimmel & Co.[2]) hergestelltes terpen- und sesquiterpenfreies (tsf.) Weinhefenöl zeigte: d_{15° 0,879, α_D schwach rechts, E. Z. 274,2, löslich in 80 Vol. 60%igen, 8 Vol. 70%igen und 1,5 Vol. 80%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Auf Grund einer im Jahre 1836 von Pelouze[3]) und J. Liebig ausgeführten Untersuchung sah man als Hauptbestandteil des Weinfuselöls den Önanthsäureäthylester $C_9H_{18}O_2$ an. Später behauptete Delffs[4]), daß die dem Ester zugrunde liegende Önanthsäure mit Pelargonsäure identisch sei. A. Fischer[5]) wies dann an einem pfälzischen Cognacöl nach, daß die für einheitlich gehaltene Önanthsäure aus einem Gemisch von viel Caprin- mit wenig Caprylsäure bestand. In ungarischem Cognacöl fand F. Grimm[6]) ebenfalls Caprin- und

[1]) Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 13.

[2]) Th. Klopfer, Jubiläums-Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 178.

[3]) Liebigs Annalen **19** (1836), 241.

[4]) Poggendorffs Annalen 84 (1851), 505. — Liebigs Annalen **80** (1851), 290.

[5]) Liebigs Annalen **118** (1861), 307.

[6]) Ebenda **157** (1871), 264.

Caprylsäure, und zwar Caprinsäure in überwiegender Menge. Aus dem nicht sauren Anteil des verseiften Öls konnten Halenke und Kurtz[1]) nur Äthyl- und Amylalkohol, aber keinen Butyl- und Propylalkohol abscheiden.

Demnach besteht die Hauptmenge des Cognacöls aus Caprinsäureamyl- und Caprinsäureäthylester. Den wichtigsten Bestandteil bilden aber diese beiden Ester nicht, da der spezifische Geruch von andern, bisher noch nicht ermittelten Körpern ausgeht.

Interessant ist die von E. C. Morin[2]) ausgeführte Untersuchung eines echten Cognacs, der im Jahre 1883 in Surgères in der unteren Charente gebrannt worden war. Er fand in 100 Liter Cognac folgende Bestandteile in den beigefügten Mengen:

Aldehyd	Spuren
Äthylalkohol	50 837,00 g
Normaler Propylalkohol . .	27,17 „
Isobutylalkohol	6,52 „
Amylalkohol	190,21 „
Furfurol, Basen	2,19 „
Wohlriechendes Weinöl[3]) . .	7,61 „
Essigsäure	Spuren
Buttersäure	„
Isobutylenglykol	2,19 „
Glycerin	4,38 „

Nach J. Großfeld und A. Miermeister[4]) soll echtes Weinbeeröl als Hauptbestandteil Laurinsäure enthalten, während die Caprylsäurefraktion (Caprinsäure, Pelargonsäure[5]), Caprylsäure, Capronsäure[5])) nur etwa 1/3 des Laurinsäuregehaltes ausmachen soll. Die bisherigen Literaturangaben, wonach Weinhefenöl vorwiegend aus Caprinsäureestern besteht, halten die Verfasser für unrichtig. Der von ihnen erbrachte Nachweis der

---

[1]) Liebigs Annalen **157** (1871), 270.

[2]) Compt. rend. **105** (1887), 1019.

[3]) Vermutlich identisch mit dem aus Hefe gewonnen Cognacöl.

[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensm. **56** (1928), 182.

[5]) Die Anwesenheit von Pelargonsäure im Cognacöl ist sehr fraglich, auch dürfte die Gegenwart von Capronsäure nicht sicher feststehen.

Laurinsäure gründet sich auf die Eigenschaft des laurinsauren Magnesiums, in Wasser unter bestimmten Bedingungen heiß löslich zu sein und beim Erkalten allmählich auszufallen.

Unseres Erachtens wäre ein exakter, direkter Beweis für das Vorkommen von Laurinsäure als Hauptbestandteil des Weinhefenöls sehr erwünscht, denn die von Großfeld und Miermeister ausgeführten Reaktionen stellen nur einen indirekten aber keinen unbedingt sicheren Nachweis dar, zumal da auch ein Schmelzpunkt von nur 38° für die aus dem Magnesiumsalz in geringer Menge abgeschiedenen Fettsäuren gefunden wurde (Caprinsäure schmilzt bei 30°, Laurinsäure bei 43,5°).

Bei der Untersuchung eines Cognacs hatte C. Ordonneau[1]) 218 g normalen Butylalkohol im Hektoliter gefunden und glaubte, diesen für das charakteristischste Produkt der Gärung der elliptischen Hefe ansprechen zu müssen. Später stellte es sich jedoch heraus, daß der von Ordonneau untersuchte Cognac wahrscheinlich aus einem Wein hergestellt war, der den *Bacillus butyricus* enthalten hatte, und daß die Entstehung des unter normalen Verhältnissen sich nicht bildenden Butylalkohols auf diesen Spaltpilz zurückzuführen sei.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Cognacöl, wenn es auf die oben beschriebene Weise gewonnen ist, lange nicht alle Bestandteile des Cognacs enthält. Es ist deshalb mit einem solchen Öl allein niemals ein dem echten, durch Destillation aus dem Wein gebrannten Cognac gleiches Produkt zu erzielen.

Prüfung. Diese beschränkt sich im allgemeinen auf die Feststellung eines etwaigen Gehalts an Alkohol. Zu dem Zweck schüttelt man in einem graduierten Zylinder ein bestimmtes Quantum Cognacöl mit dem gleichen Volum Wasser oder Glycerin. Ein Gehalt an Spiritus würde die Zunahme der Wasser- oder Glycerinschicht zur Folge haben.

Nach Gehe & Co.[2]) kann man aus dem Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren einen Schluß auf die Reinheit des Cognacöls ziehen. Das Fettsäuregemisch des echten Öls soll bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein, während das des künst-

[1]) Compt. rend. **102** (1886), 217; vgl. auch E. Claudon u. E. C. Morin, ebenda **104** (1887), 1109; ferner Sell, Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt **6** (1890), 335.

[2]) Pharm. Zentralh. **43** (1902), 273.

lichen Cognacöls fest ist. Bei $+5^\circ$ sollen die Fettsäuren des reinen Cognacöls durch feste Abscheidungen kaum merkbar getrübt werden. Schimmel & Co. haben diese Beobachtung bei der Nachprüfung nicht bestätigen können; auch beim echten Cognacöl wurden die abgeschiedenen Säuren allmählich fest.

662. Öl von Vitis labrusca.

F. B. Power und V. K. Chesnut[1]) haben eine große Anzahl von frischen Traubensäften, die von verschiedenen, im Osten und Süden der Vereinigten Staaten Amerikas und in Kalifornien vorkommenden *Vitis*-Arten stammten, auf Anthranilsäuremethylester untersucht. Der Ester konnte in allen Trauben von *Vitis labrusca* L. und mit wenigen Ausnahmen auch in den Trauben von Bastarden dieser *Vitis*-Art nachgewiesen werden. Nicht vorhanden war Methylanthranilat in den kalifornischen Traubensäften (von *Vitis vinifera* L. stammend) und in den Traubensäften der Südstaaten (von *V. rotundifolia* Michx. stammend).

Nach Ansicht der Autoren kann die Feststellung der Anwesenheit oder Abwesenheit des Esters in den Trauben diagnostischen Wert haben, wenn unbekannte oder neue *Vitis*-Varietäten zu bestimmen sind. Stets sollte man dabei aber den Umstand berücksichtigen, daß die Bildung des Esters in der Pflanze bis zu einem gewissen Grade von der Bodenart, dem Klima und den Bedingungen beim Reifen der Früchte abhängig ist.

Wenn Methylanthranilat den Varietäten, in denen es vorkommt, auch ein gewisses Aroma verleiht, so ist dieser Ester doch nicht der einzige riechende Bestandteil der Trauben. Beispielsweise enthält die deutlich aromatisch duftende Catawa-Traube, eine Kreuzung der *Vitis vinifera* mit *Vitis labrusca*, keinen Anthranilsäuremethylester.

Zum Nachweis von Anthranilsäuremethylester in Fruchtsäften empfiehlt Power[2]) folgendes Verfahren. Von 500 ccm der Probe werden im Dampfstrome 200 ccm abdestilliert. Das Destillat, das bei Gegenwart größerer Mengen des Esters blau fluoresziert, wird dreimal nacheinander mit je 10 ccm Chloroform (nicht mit Äther) ausgeschüttelt. Der durch vorsichtiges Eindampfen erhaltene Rückstand des Chloroformauszuges wird sofort in 2 ccm 10 %iger Schwefelsäure gelöst. Zu der gekühlten Lösung gibt man einen Tropfen 5 %iger Natriumnitritlösung, wenige Kristalle Harnstoff und eins der beiden folgenden Reagenzien: 1. Das Gemisch von je 1 ccm einer 0,5 %igen alkalischen β-Naphthollösung, einer 10 %igen Natronlösung und einer 10 %igen Natriumcarbonatlösung ($Na_2CO_3 \cdot 10\, H_2O$) (bei Gegenwart des Esters, mindestens 0,0001 g, gelblichroter Niederschlag). 2. Einen Tropfen Dimethylanilin und, wenn dieser gelöst ist, einen kleinen Überschuß einer 10 %igen Natronlösung. Die bei Gegenwart des Esters (mindestens 0,001 g) entstehende gelbliche Färbung wird nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure rot.

[1]) Journ. of Agricultural Research **23** (1923), 47. Vgl. auch Journ. Americ. chem. Soc. **43** (1921), 1741.

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **43** (1921), 377.

Familie: GONYSTILACEAE.

663. Öl von Gonystilus Miquelianus.

Das als *„Kajoe garoe"* im malaiischen Archipel bekannte Riechholz[1]) von *Gonystilus Miquelianus* Teysm. et Binn. gibt nach P. A. A. F. Eyken[2]) mit Wasserdampf ein ätherisches Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und gegen 66 bis 68° schmilzt; Sdp. 280 bis 290°; $[\alpha]_D$ in absolutem Alkohol + 35°. Zur Entfernung von Harzen wurde das Öl in ätherischer Lösung mit Kalilauge gewaschen und nach dem Abdunsten des Äthers zweimal destilliert. Bei der Wasserdampfdestillation zersetzte sich jedoch das farblose Öl und lieferte ein sauer reagierendes Destillat und einen festen, harzartigen Rückstand. Der feste Körper konnte durch Ausfrieren gewonnen werden; nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure und aus Alkohol wies er folgende Kennzahlen auf: Formel $C_{15}H_{26}O$, Smp. 82°, Sdp. 164 bis 166° (17 mm), Mol.-Gew. ber. 222, gef. 232, 228, $[\alpha]_{D17°}$ in absolutem Alkohol + 30°. Eyken gab ihm den Namen Gonystilol. Durch Kochen mit Ameisensäure ging der Alkohol in ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Gonystilen, über vom Sdp. 137 bis 139° (17 mm); $d_{17°}$ 0,9183; $[\alpha]_{D17°}$ in absolutem Alkohol + 40°; Mol.-Refr. gef. 66,7, ber. für $C_{15}H_{24}/_2$ 66,15. Bemerkenswert ist, daß Guajol bzw. Guajen dieselbe, aber entgegengesetzte optische Drehung haben. Mit Salzsäure und mit Brom wurden nur ölige Additionsprodukte erhalten. Bei der Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum entstand kein Alkohol, das Terpen wurde zum größten Teil unverändert zurückerhalten.

In dem in einer Ausbeute von 1,3 % erhaltenen Öl eines andern wohlriechenden, von Makassar stammenden Holzes, das ebenfalls als *„Kajoe garoe"* bezeichnet wird, dessen botanische Herkunft aber unbekannt ist, konnte Eyken Guajol nachweisen.

---

[1]) Vgl. „Über Aloeholz und andere Riechhölzer" von W. G. Boorsma. Bull. du dép. de l'agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 16. — Über die Anatomie des *„Gonostylus"*-Holzes siehe J. Moeller, Lignum Aloes und Linaloeholz. II. Mitteilung Pharm. Post **1898**, 17.

[2]) Recueil trav. chim. des P.-B. **25** (1906), 44; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 842.

Familie: TILIACEAE.

664. Lindenblütenöl.

Lindenblütenöl[1]) wird dargestellt, indem man das durch Destillation frischer Lindenblüten (von *Tilia cordata* Mill. und *T. platiphyllos* Scop.) erhaltene Wasser mit Kochsalz versetzt und mit Äther ausschüttelt. Nach dem Verdunsten dieses bleiben 0,038 % Öl zurück. Lindenblütenöl ist farblos, sehr dünnflüssig, ziemlich flüchtig und besitzt den Geruch der frischen Blumen in hohem Grade. In Äther und Alkohol ist es in jedem Verhältnis löslich.

Der einzige bekannte Bestandteil des Öls ist Farnesol[2]), $C_{15}H_{26}O$ (s. Bd. I, S. 487), ein aliphatischer Sesquiterpenalkohol, dessen Konstitution von M. Kerschbaum[3]), C. Harries und R. Haarmann[4]) und von L. Ruzicka[5]) erforscht worden ist.

Familie: MALVACEAE.

665. Eibischöl.

Aus den Blüten des Eibischs, *Althaea officinalis* L., erhielt H. Haensel[6]) bei der Destillation 0,024 % eines festen, bei + 36° schmelzenden Öls von honigartigem Geruch.

Das aus den Blättern[7]) destillierte Öl (Ausbeute 0,022 %) war braun und roch säuerlich. $d_{20°}$ 0,9209; S. Z. 88,7; E. Z. 33,9. Nach dem Verseifen des Öls wurde eine Säure vom Smp. 62° (Palmitinsäure) erhalten.

666. Moschuskörneröl.

Oleum Abelmoschi Seminis. — Essence de Graines d'Ambrette. — Oil of Ambrette Seeds.

Herkunft. *Abelmoschus moschatus* Moench (*Hibiscus abelmoschus* L.), liefert die früher offizinellen Moschuskörner *(Semen Abelmoschi, Grana moschata),* die heute nicht mehr in der Heil-

[1]) Winckler, Pharm. Zentralbl. **1837**, 781.
[2]) Haarmann u. Reimer, D.R.P. 149603; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 975.
[3]) Berl. Berichte **46** (1913), 1732.
[4]) Ebenda 1737.
[5]) Helvet. chim. acta **6** (1923), 492.
[6]) Pharm. Ztg. **47** (1902), 74.
[7]) Apotheker-Ztg. **24** (1909), 283.

kunde, wohl aber in der Parfümerie Verwendung finden. Die krautartige Pflanze ist in Ostindien heimisch, wird aber seit einiger Zeit auch auf Java, in Westindien (Martinique) und auf den Seychellen angebaut[1]).

Das Öl wurde zuerst im Jahre 1887 von Schimmel & Co.[2]) dargestellt. Bei der Destillation zerkleinerter Moschuskörner wird eine Ausbeute von 0,2 bis etwa 0,6 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Das gewöhnliche Moschuskörneröl ist eine dem festen Irisöl ähnliche Masse, deren Schmelz- und Erstarrungspunkt um so höher sind, je mehr freie Fettsäure das Öl enthält. $d_{40°}$ etwa 0,89; $d_{50°}$ etwa 0,88; S. Z. 75 bis 140; E. Z. 66 bis 130.

Das seit 1902 von Schimmel & Co. in den Handel gebrachte flüssige Moschuskörneröl ist von der geruchlosen und deshalb meist störenden Fettsäure frei. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,917; α_D schwach rechts bis $+1°35'$ oder seltener links bis $-2°24'$; $n_{D20°}$ 1,474 bis 1,480; S. Z. 0,4 bis 2,5; E. Z. 137 bis 190; löslich in 2,5 bis 8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Bei einem Öl mit der Esterzahl 167,4 wurde nach der Acetylierung eine Esterzahl von 199,7 ermittelt.

In einem Fall wurden etwas abweichende Konstanten gefunden: $d_{15°}$ 0,9298, $\alpha_D -1°34'$, $n_{D20°}$ 1,48519, S. Z. 0,7, E. Z. 139,8, mit 10 Volumen 80 %igem Alkohol noch keine klare Lösung, löslich in 0,5 Volumen u. m. 90 %igen Alkohols[3]).

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des Moschuskörneröls ist Farnesol, $C_{15}H_{26}O$[4]) (vgl. Bd. I, S. 487), daneben sind kleine Mengen Decylalkohol vorhanden[5]).

Der eigentümliche Geruch des Öls ist bedingt durch ein stark nach Moschus riechendes Lacton $C_{16}H_{28}O_2$, „Ambrettolid", das ebenfalls von M. Kerschbaum[6]) entdeckt wurde. Um es abzuscheiden, entfernte er zunächst durch Ausschütteln mit kalter

---

[1]) Über die Kultur der Pflanze s. Journ. d'Agriculture tropicale **5** (1905), 17; Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 59.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1887**, 35; April **1888**, 29; Oktober **1893**, 45; Oktober **1902**, 54; April **1912**, 89.

[3]) Ebenda April **1914**, 68.

[4]) Haarmann & Reimer, D. R. P. 149603; M. Kerschbaum, Berl. Berichte **46** (1913), 1732.

[5]) Berl. Berichte **46** (1913), 1733.

[6]) Ebenda **60** (1927), 902.

verdünnter Natronlauge die Fettsäuren aus dem Öl und destillierte dann bei 10 mm. Aus der vorsichtig mit verdünnter alkoholischer Natronlauge behandelten Fraktion 140 bis 180° gewann er durch Ausäthern ein Gemisch von Ambrettolid und Farnesol. Letzteres wurde mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid entfernt, während er durch mehrfaches Fraktionieren schließlich ziemlich reines Ambrettolid ($CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO$; über O ringförmig verbunden; Sdp. 185 bis 190° [16 mm]; $d_{20°}$ 0,938) gewann, das jedoch von den letzten Spuren fremder Beimengungen nicht befreit werden konnte. Es stellte ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl dar, das in 1%iger Lösung einen sehr feinen und starken moschusartigen Duft entwickelte.

Aus den bei der Ozonisierung des Ambrettolids erhaltenen Oxydationsprodukten konnte nur n-Pimelinsäure isoliert werden. Die katalytische Hydrierung des Ambrettolids lieferte Dihydroambrettolid (Sdp. 175 bis 180° [13 mm]), ein ziemlich dünnflüssiges, stark nach Moschus riechendes Öl.

Die die Hauptmasse des gewöhnlichen Moschuskörneröls ausmachende Fettsäure ist Palmitinsäure (Smp. 61°; Elementaranalyse des Silbersalzes)[1]; neuerdings isolierte Kerschbaum[2]) aus dem Öl zwei in der Hauptsache als Ester vorhandene Säuren, Essigsäure und Hexadecen-7-ol-16-säure-(1), die er Ambrettolsäure nannte.

Die zusammen mit Palmitinsäure aus dem Öl gewonnene Ambrettolsäure wurde über das in Wasser etwas lösliche Bariumsalz gereinigt. Die Ambrettolsäure $HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot COOH$ (Smp. 25°) ging schon im Vakuumexsikkator, schneller beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Säuren in eine zähe, gallertartige Masse über, wobei Moschusduft auftrat. Diese Erscheinung wurde offenbar durch Abspaltung von Wasser unter Lacton- und vornehmlich Lactidbildung veranlaßt, denn der größte Teil der gallertartigen Masse (das Lactid) löste sich in Natronlauge und wurde durch Erhitzen der alkalischen Lösung wieder in Ambrettolsäure übergeführt, während Spuren eines intensiv nach Moschus riechenden Öls (des Lactons) zurückblieben. Durch Abbau nach der Ozon-Methode von Harries wurde die Ambrettolsäure teils in einen Oxyaldehyd $C_9H_{18}O_2$ (Smp. 53 bis 56°), der bei der Oxydation n-Azelainsäure lieferte, teils in den Halbaldehyd der Pimelinsäure $C_7H_{12}O_3$ übergeführt. Bei der katalytischen Hydrierung der Ambrettolsäure unter Verwendung von Platinmohr als Katalysator erhielt man leicht die Dihydrosäure

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[2]) Berl. Berichte (60 1927), 902.

(Hexadecanol-16-säure-(1) $C_{16}H_{32}O_3$, Smp. 92 bis 93°; Acetat, Smp. 62 bis 63°), die sich als identisch mit der von Bougault und Bourdier aus dem Wachs von *Juniperus Sabina* isolierten Juniperinsäure erwies. Letztere ergab bei der Oxydation mit Chromsäure n-Tetradecan-dicarbonsäure = Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$. Auch die Dihydroambrettolsäure bildete ein nach Moschus duftendes Lacton.

In dem bei der Destillation der Moschuskörner erhaltenen Wasser ist Furfurol[1]) nachgewiesen worden.

667. Baumwollkrautöl.

Nach A. Viehoever, L. H. Chernoff und C. O. Johns[2]) enthalten die oberirdischen Teile von *Gossypium barbadense* L. und von *Gossypium hirsutum* L. geringe Mengen (0,0054 bis 0,0071 %) eines ätherischen Öls. Das nicht näher beschriebene Öl soll gewisse Anziehungskraft auf den *Anthonomus*, einen Schädling der Upland-Baumwolle *(Gossypium hirsutum)* ausüben. Ferner zeigten E. E. Stanford und A. Viehoever[2]), daß in der primären Rinde, den Blättern, Blüten und Samen der Upland-Baumwolle lysigene Drüsen vorkommen, die neben andern Körpern das ätherische Öl enthalten.

F. B. Power und V. K. Chesnut[3]) untersuchten die riechenden Bestandteile der Baumwollpflanze genauer. Sie benutzten für ihre Versuche das frische Kraut der kurzfasrigen Upland-Baumwolle, die man bei Tallulah angebaut hatte. Die von den holzigen Stengeln befreiten, blühenden Pflanzen wurden unmittelbar nach der Ernte der Wasserdampfdestillation unterworfen. Durch Ausäthern des Destillationswassers erhielten sie 0,00302 % eines gelblichbraunen, durchsichtigen, leichtflüssigen ätherischen Öls mit den Konstanten $d_{25^\circ}^{25^\circ}$ 0,9261, n_{D20° 1,4797, $[\alpha]_{D20^\circ}$ − 3,91°. Beim Abkühlen auf −15° erstarrte es zu einer durchscheinenden, gallertartigen Masse. Es enthielt einen Aldehyd (Rotfärbung mit Schiff's Reagens) und gab mit Anilin und Essigsäure die Furfurolreaktion (Hewitt).

In dem nicht ausgeätherten Destillationswasser wiesen Power und Chesnut folgende Bestandteile nach: Methylalkohol in großen Mengen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 36.

[2]) Journ. of agric. research, Bd. 13, Nr. 7 u. 8. Nach Tropenpflanzer **26** (1923), 11.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. 47 (1925), 1751.

(Dichte; beim Erwärmen mit Salicylsäure und konzentrierter Schwefelsäure Geruch nach Methylsalicylat; Dimethyloxalat, Smp. 51°), Spuren von Aceton (Nachweis nach Denigès über Bromaceton), Amylalkohol in ziemlich kleinen Mengen zusammen mit höheren Homologen (Silbersalz der Valeriansäure), Acetaldehyd (Silbersalz der Essigsäure), Aldehyde mit höherem Kohlenstoffgehalt, Vanillin in sehr kleinen Mengen (Smp. 80 bis 81°; Überführung in Dehydrodivanillin), ein Phenol in sehr geringer Menge (entweder ein m-Kresolderivat oder ein Phenol von ähnlichem Charakter; spektrophotometrischer Nachweis), ein optisch-inaktives bicyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. zwischen 250 und 260°; $d_{15°}$ 0,9109; $n_{D20°}$ 1,4978; das Sesquiterpen ähnelte dem von Power und Tutin in dem ätherischen Öle der Früchte von *Pittosporum undulatum* nachgewiesenen Sesquiterpen), ein neues, optisch-aktives, tricyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. zwischen 260 und 280°; $d_{15°}$ 0,9276; $[\alpha]_D$ — 12,5°; $n_{D20°}$ 1,4981), einen Paraffin-Kohlenwasserstoff, anscheinend Triakontan $C_{30}H_{62}$ (Smp. 62°), ein blaues Öl, wahrscheinlich Azulen enthaltend, Ameisen-, Essig- und Capronsäure, zum Teil an die genannten Alkohole gebunden (Silber- und Bariumsalze), Ammoniak (Ammoniumplatinchlorid) und Trimethylamin. Ammoniak und Trimethylamin wurden außerdem als Ausstrahlungen aus der lebenden Pflanze im Tau und auch auf andere Weise nachgewiesen. Zum Beispiel stellte man Baumwollpflanzen unter Glasglocken; nach einigen Tagen waren in dem sich an den Wänden der Glocke ausscheidenden Wasser Ammoniak und Trimethylamin nachweisbar. — Einige im Felde angestellte Versuche ergaben ferner, daß ebenso wie die Baumwollpflanze auch Trimethylamin den Rüsselkäfer anzieht. Durch weitere Versuche soll festgestellt werden, ob Trimethylamin als Lockmittel für diesen Schädling praktische Bedeutung hat.

Im Anschluß an ihre Arbeit über die riechenden Bestandteile der Upland-Baumwolle untersuchten Power und Chesnut[1]) auch die nicht flüchtigen Verbindungen dieser Pflanze. Hierbei gewannen sie unter anderm bei der Wasserdampfdestillation des alkoholischen Extrakts der getrockneten Zweige und Blätter mit Blüten (aber ohne Samen) kleine Mengen eines ätherischen Öls, ferner Ameisen- und Essigsäure. Das ziemlich angenehm riechende Öl gab eine starke Furfurolreaktion, wurde aber nicht weiter untersucht. Außerdem isolierten sie aus den unverseifbaren Teilen des alkoholischen Extraktes neben andern hier nicht aufzuzählenden Stoffen Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$ (Smp. 75°, korr.) und kleine Mengen von Dipenten (Tetrabromid, Smp. 122 bis 123°), ferner eine sehr angenehm riechende Verbindung, wahrscheinlich $C_8H_{10}O$ (Sdp. 200 bis 220°), ein angenehm riechendes, optisch aktives, bicyclisches Sesquiterpen

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 48 (1926), 2721.

(Sdp. 250 bis 280°) und ein nach Cedernholz riechendes Gemisch von anscheinend Diterpenen (Sdp. 300 bis 350°).

Familie: STERCULIACEAE.

668. Kakaoöl.

Früher hat man angenommen, daß der Riechstoff des Kakaos (von *Theobroma cacao* L.), mit dem Kakaorot identisch oder nahe verwandt sei. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, vielmehr ist das Kakaorot ein geruchloser Körper, während ein ätherisches Öl den eigentümlichen Kakaogeruch verursacht. J. Sack[1]) erhielt bei der Destillation von vergorenem Kakao Spuren eines ätherischen Öls, das sich erst während des Gärungsvorgangs gebildet hatte. J. S. Bainbridge und S. H. Davies[2]) haben dies Öl näher untersucht. Durch Destillation von 2000 kg Kakaobohnen gewannen sie 24 g (= 0,001 %) Öl, das erstens aus dem ursprünglich in den Kakaobohnen anwesenden ätherischen Öl und zweitens aus einem Produkt bestand, das sich wahrscheinlich erst in der Gärungsflüssigkeit der Bohnen gebildet hatte und aus dieser von den Bohnen aufgesaugt war. Dieses Produkt war fast nur aus Estern der niederen Fettsäuren zusammengesetzt. Die Konstanten des Gesamtöls waren: $d_{15°}$ 0,9075, $n_{D20°}$ 1,4728. Von freien Säuren enthielt es: Valeriansäure (Elementaranalyse), ein Gemisch von Capryl- und n-Caprinsäure (Analyse des Silbersalzes des Säuregemisches) und vielleicht Capronsäure. Spuren einer unangenehm riechenden, stickstoffhaltigen Verbindung wurden aus dem Öl mit Hilfe von Schwefelsäure abgeschieden. Primäre Alkohole waren in dem Öl nicht enthalten: das Chlorcalcium, mit dem es getrocknet war, hatte keine Alkohole gebunden. Von Estern wurden Amylacetat, -propionat und -butyrat und vielleicht Hexylbutyrat und -propionat gefunden. Den Hauptbestandteil (über 50 %) des ursprünglich in den Bohnen enthaltenen Öls bildet d-Linalool (Sdp. 87 bis 97° [15 bis 11 mm]; $d_{15°}$ 0,8936; $[\alpha]_{D20°}$ + 11° 36′; $n_{D20°}$ 1,4658). Das Phenylurethan schmolz bei 60 bis 61°.

---

[1]) Inspectie van den landbouw in West-Indië. Bull. No. 10, Januar **1908**, p. 10.
[2]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 2209.

Familie: THEACEAE.

669. Teeöl.

Durch Extraktion getrockneter Teeblätter (*Thea chinensis* Sims; *Camellia thea* Lk.), mit Äther werden 0,6 bis 0,98 % eines citronengelben, beim Erkalten erstarrenden, stark nach Tee riechenden und schmeckenden Extrakts gewonnen, das G. J. Mulder[1]) mit Unrecht als ätherisches Teeöl bezeichnet, da es in der Hauptsache aus nicht flüchtigen Extraktivstoffen des Tees besteht. Bei der Destillation trockner Teeblätter erhielt Mulder nur ein milchiges Wasser, aber kein Öl.

Wirkliches Teeöl stellte P. van Romburgh[2]) durch Destillation frisch fermentierter Teeblätter dar. Die Ausbeute betrug 0,006 %.

Das Öl scheint erst bei der Gärung, vielleicht unter Zersetzung eines Glucosids durch den Einfluß eines der Laccase ähnlichen Ferments, zu entstehen. Das Teeöl besitzt das spez. Gewicht 0,866 bei 26°; Drehungswinkel (200 mm) —0° 11′.

Durch wiederholtes Fraktionieren erhält man eine bei 153 bis 154° (740 mm) siedende Flüssigkeit von stechend fuselartigem, stark an Tee erinnerndem Geruch. Ihr Hauptbestandteil ist ein Alkohol der Formel $C_6H_{12}O$, dessen Essigester bei 160 bis 165° siedet.

Nach einer späteren Untersuchung van Romburghs[3]) ist der Alkohol β,γ-Hexenol = Hexen-3-ol-(1) $CH_3CH_2CH:CHCH_2CH_2OH$, das bei der Oxydation mit Permanganat Propionsäure, mit Chromsäure eine Hexylensäure, ferner ein α-Naphthylurethan (Smp. 80°) lieferte. Das Silbersalz des sauren Phthalsäureesters schmolz bei 140°, die Bromaufnahme betrug 70 % der Theorie. β,γ-Hexenol ist nach van Romburgh identisch mit dem von Schimmel & Co. im japanischen Pfefferminzöl aufgefundenen Alkohol[4]); die Gemische der Naphthylurethane und der Silbersalze zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung.

---

[1]) Poggendorffs Annalen der Physik **43** (1838), 163. — Liebigs Annalen **28** (1838), 314.

[2]) Verslag Plantentuin te Buitenzorg **1895**, 119 und **1896**, 166; Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 42 und April **1898**, 53.

[3]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28** (1919), 83; Chem. Zentralbl. **1920**, I. 83.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 83.

Die Schmelzpunktsangaben für Hexylen-α-naphthylurethan und für das Silbersalz der Hexylenphthalestersäure von van Romburgh stimmen mit den von Schimmel & Co. angegebenen nicht überein. Deshalb wurden beide Präparate von ihnen noch einmal frisch dargestellt und je viermal umkristallisiert. Die Schmelzpunkte wichen auch in diesem Falle nicht erheblich von den früher gefundenen ab; Hexylen-α-naphthylurethan, Smp. 71 bis 72° (früher 70 bis 71°) aus Petroläther, hexylenphthalestersaures Silber, Smp. 127 bis 128° (früher 126°) aus Alkohol.

Oxydation mit Kaliumbichromat führt den Alkohol in ein Öl von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Buttersäure über. Beim Erhitzen des Alkohols mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht ein bei 120° siedendes Chlorid.

Der bei der Destillation zwischen 200 und 225° übergehende Anteil des Teeöls ist Methylsalicylat[1]).

Im Destillationswasser wurde Methylalkohol (Sdp. 66°; Nitromethyl-m-phenylendiaminverbindung und Oxalsäuremethylester, Smp. 51°) nachgewiesen. Dieser ist jedoch kein Produkt der Gärung, sondern ist, wie früher von van Romburgh dargetan wurde, schon ein Bestandteil der frischen, nicht fermentierten Teeblätter.

Das Teearoma des chinesischen Tees wird zum großen Teil künstlich durch Zufügen von aromatischen Blumen hervorgebracht. Die Blumen selbst werden, nachdem sie ihr Aroma an den Tee abgegeben haben, entfernt. Man verwendet hauptsächlich Blüten der Aurantiaceen, dann solche von *Olea fragrans*, manchmal die von *Magnolia* oder von Anonaceen[2]).

Aus den jungen Blättern von *Thea sasangua* (Thunb.) Nois.[3]), einem in Japan wachsenden Baume, hat H. Kimura[4]) in einer Ausbeute von 0,4 bis 1 % (berechnet auf frisches Material) ein braun- oder violettfarbiges, süßlich riechendes Öl destilliert. Die im Frühling gewachsenen jungen Blätter wurden fein geschnitten, mit Wasser durchmischt und 24 Stunden stehen gelassen. Dieses

---

[1]) Später auch von J. B. Deuß (Chem. Weekblad **13** [1916], 692; Chem. Zentralbl. **1916**, II. 588) gefunden.

[2]) Dybowski, Bull. de la chambre d'agriculture de la Cochinchine **11** (1908), 274.

[3]) Ist nach dem Index Kewensis synonym mit *Camellia thea* Lk.

[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **21** (1911), 209.

Gemisch lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf ein milchig getrübtes Destillat, aus dem das Öl nach dem Aussalzen ausgeäthert wurde. Läßt man die Blätter nach dem Einsammeln längere Zeit lagern, so kann aus ihnen kein Öl mehr gewonnen werden. Die Eigenschaften des Öls waren: d_{21° 1,0611, α_D + 0. Es bestand zu etwa 97 % aus Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 69 bis 70°) und enthielt einen Ester eines angenehm nach Geraniol riechenden Alkohols, sowie Spuren einer mit Bisulfit reagierenden Substanz.

Familie: GUTTIFERAE.

670. Johanniskrautöl.

Das blühende Kraut von *Hypericum perforatum* L. gab, wie H. Haensel[1]) berichtet, bei der Destillation mit Wasserdampf 0,0928 % ätherisches Öl. d_{20° 0,8703; Drehungswinkel im 25 mm Rohr in 50 %iger Chloroformlösung — 1° 10′; S. Z. 23; V. Z. 37[1]).

Eine viel kleinere Ausbeute und ein Öl von entgegengesetzter Drehung gewannen J. Zellner und Z. Porodko[2]). Sie erhielten aus frischem, blühendem Johanniskraut 0,0065 % eines schwach grünlichen, nach Coniferenöl riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{20° 0,8778, $[\alpha]_D$ + 25,95°, n_{D20° 1,4856. Bei 25 mm Druck gingen 36 % des Öls bei 51 bis 61°, 45 % bei 150 bis 170° über. Der bis 180° (25 mm) nicht übergehende Rückstand, der nach dem Erkalten amorph erstarrte, bestand aus Polymerisationsprodukten (Nitrosit, Zersp. 160 bis 162°). Das Öl enthielt höchst wahrscheinlich ein oder zwei olefinische Terpene (darunter vielleicht Myrcen), d-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 102°; Nitrolpiperidin, Smp. 118 bis 119°), vielleicht auch etwas Cineol, ferner Sesquiterpene (Cadinen und vielleicht Gurjunen und Aromadendren), Ester in kleiner Menge (anscheinend Isovaleriansäureester) und einen ziemlich sauerstoffreichen, festen, indifferenten Körper.

Blühendes Johanniskraut aus Klausenburg ergab bei der Wasserdampfdestillation nach B. Pater[3]) 0,059 % gelblichgrünes,

[1]) Apotheker-Ztg. **20** (1905), 45.
[2]) Arch. der Pharm. **263** (1925), 175.
[3]) Heil- und Gewürzpflanzen 7 (1924/25), 138.

schwach duftendes ätherisches Öl, das in 96 %igem Alkohol schwer löslich war.

Aus dem bei Madison (Wisconsin) gesammelten, zum Teil blühenden Kraut gewann E. R. Miller[1]) durch Wasserdampfdestillation mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 0,1146 % das ätherische Öl, dessen Konstanten folgende Durchschnittswerte hatten: $d_{15,6°}^{25°}$ 0,8126, α_D — 16,43°, $n_{D20°}$ 1,45903. Das Öl, das in 6 zwischen 140 und 180° siedende Fraktionen und einen verhältnismäßig großen, wahrscheinlich sesquiterpenreichen Rückstand zerlegt wurde, enthielt α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 101 bis 102°; Nitrolpiperidin, Smp. 118°). Die erste Fraktion (Sdp. 140 bis 142°; $d_{20°}^{20°}$ 0,7135; $n_{D18,8°}$ 1,4048) verhielt sich wie ein aliphatischer Kohlenwasserstoff.

671. Öl der Tacamahac-Elemi.

Aus der vermutlich von *Calophyllum inophyllum* stammenden philippinischen Tacamahac-Elemi gewannen A. Tschirch und O. Saal[2]) 2 % nach Borneol riechendes Öl, das in der Hauptsache zwischen 170 und 175° überdestillierte.

Familie: DIPTEROCARPACEAE.

672. Borneocampheröl.

Herkunft und Gewinnung[3]). Der Borneocampherbaum, *Dryobalanops aromatica* Gärtn. (*D. camphora* Coleb.), ist ein mächtiger, an der Nordwestküste Sumatras und im nördlichen Borneo einheimischer Baum. In den Höhlungen und Ritzen des Holzes alter Bäume findet sich der kostbare Borneocampher, auch Baroscampher, Sumatracampher oder malaiischer Campher genannt. Er wird von den Malaien, die ihn *„Kajoe kapur"* nennen[4]), zum

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **16** (1927), 824.

[2]) Arch. der Pharm. **242** (1904), 395; Chem. Zentralbl. **1904**, II. 527. — Vgl. auch A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie Bd. III, S. 1134. —

[3]) Über die Geschichte des Borneocamphers siehe unter Campheröl, Bd. I, S. 136. Ausführliche Mitteilungen finden sich auch bei I. Giglioli, La canfora italiana, Roma 1908, S. 18 u. ff., ferner bei O. Beccari, Nelle foreste di Borneo. Firenze 1902.

[4]) M. Moszkowski, Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem **5** (1908), 82.

Einbalsamieren von Toten und zu rituellen Zwecken benutzt und sehr hoch bezahlt. Neben dem Campher enthalten die Bäume ein ätherisches Öl, das entweder durch Anzapfen des Stammes oder durch Destillation des Holzes gewonnen wird.

Die Bäume stehen in den Wäldern vereinzelt[1]); in einem Mischbestande von 30 bis 40 Bäumen finden sich nur 1 bis 2 Borneocampherbäume, von denen höchstens erst jeder hundertste Borneolkristalle enthält, deren Anwesenheit sich durch kein äußeres Kennzeichen irgendwelcher Art verrät. Die Bäume müssen daher zur Ermittlung eines etwaigen Borneolgehalts einzeln angehauen werden; falls sie geruchlos sind, läßt man sie einfach stehen. Man findet daher häufig Bäume, die 3 bis 4, von verschiedenen Sammlern herrührende Hiebe übereinander aufweisen. In der Nähe von Flüssen stehende Bäume werden nach dem Fällen in Klötze geschnitten, nach Sandakan geflößt und dort zu Bauholz verarbeitet; das Holz ist für Bauzwecke sehr geschätzt, weil es weniger als die andern Hölzer der Insel den Angriffen der weißen Ameisen unterliegt. Stark nach Borneol riechendes Holz wird zu Kleiderkisten verarbeitet, da der Geruch Insekten abhält.

Die Erklärung dafür, daß nur einige Bäume festes Borneol liefern, andre dagegen nur ätherisches Öl, glaubt J. M. Janse[2]) darin gefunden zu haben, daß die Bäume zuweilen von großen Insektenlarven, vielleicht Käferlarven, die Löcher in das Holz bohren, bewohnt werden. In diesen Löchern sammelt sich ätherisches Öl an, und sind die Bedingungen günstig, so kann aus dem Öl Borneol sublimieren, das sich in Spalten des Holzes absetzt.

Schon früher war die Frage nach der Anwesenheit von Borneol in den im Botanischen Garten von Buitenzorg kultivierten Borneocampherbäumen erörtert worden[3]). Eine Abscheidung von Borneol konnte in dem Holz gefällter Bäume nicht beobachtet werden, wohl aber sammelte sich beim Anbohren eines lebenden Baumes in den Bohrlöchern eine weiße Substanz an, die in der Hauptsache aus Borneol bestand.

---

[1]) Special Consular Reports, Vol. XLIII, Part. III, S. 6. Washington 1910.

[2]) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, zweite Serie, Suppl. III. **1910**, 947.

[3]) Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdeelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia 1906, S. 46 u. 63.

Das Sammeln des Borneocamphers ist eine zeitraubende und mühsame Arbeit, die von den Eingeborenen unter Einhaltung gewisser Zeremonien ausgeführt wird. Sie sind von W. H. Furness[1]), der sich längere Zeit auf Borneo aufgehalten und die Gewohnheiten der Kopfjäger studiert hat, ausführlich beschrieben worden.

Wenn sich die „*Kayans*" auf die Suche nach Bäumen begeben, die ihnen den geschätzten Campher liefern sollen, so achten sie zunächst mit großer Sorgfalt auf gewisse äußere Umstände, die sie als gutes oder böses Omen für den Verlauf ihres Vorhabens deuten. Sehen sie bestimmte Vögel ihren Weg von rechts nach links kreuzen, so ist für sie wenig Aussicht auf gute Beute vorhanden. Fliegen jedoch die Vögel in entgegengesetzter Richtung, so finden sie darin eine Vorbedeutung für einen guten Ausgang der Expedition. Erst wenn diese Anzeichen für sie günstig ausfallen, setzen sie ihren Weg fort. Ehe sie jedoch an die Arbeit gehen können, müssen sie noch einen röhrenden Hirsch hören und schließlich noch eine gewisse Schlange töten. Nachdem dies alles geschehen ist, dürfen sie hoffen, reiche Beute zu finden. Sodann spannen sie über einen Fluß, in dessen Nähe sich die zu fällenden Campherbäume befinden, ein Rohr (Rottang) und hängen daran Holzbilder, Waffen und hölzerne Keile, die bei der nun folgenden Arbeit zum Aufspalten des Baumes dienen sollen. Für andre Camphersucher oder Fremde soll dies ein Zeichen sein, daß der Fluß gesperrt ist. In der Nähe der zu fällenden Bäume schlagen sie dann ihre Hütte auf. Meldet sich nun bei den ersten Axthieben einer der ominösen Vögel durch einen Schrei, so hören sie sofort in ihrer Arbeit auf und warten bis zum nächsten Tag, die Zeit in ihrer Hütte mit Nichtstun hinbringend. Sind dann alle Zeichen für die Camphersucher günstig, und erweist sich der betreffende Baum als hinreichend campherhaltig, so wird ein Pfahl errichtet, den man mit Spänen und Buschwerk bekleidet. Ist der Baum gefällt, so wird er von den Suchern, die sich zu dem Zwecke in prächtige Gewänder kleiden und Waffen anlegen, in kleine Stücke geschnitten. Sie betrachten ihn also als einen gefallenen Feind, dessen verborgenen Schatz sie nur mittels Schwert und Speer nehmen können. Das Suchen nach Kristallen ist außerordentlich mühsam, da jedes Holzstück mit der größten Sorgfalt zerkleinert und geprüft werden muß. Die Bäume, welche Kristalle enthalten, sind gewöhnlich hohl. Bis zu 20 Fuß oberhalb der Wurzeln finden sich keine Kristalle. Außer diesen ist immer viel Öl vorhanden. Die Blüten besitzen einen kräftigen Camphergeruch. Bei vielen Volksstämmen auf Borneo ist es Brauch, sich auf der Suche nach Campher einer besondern „Camphersprache" zu bedienen, worauf die „*Malanau*" besonders streng achten, weil sie glauben, daß die Kristalle beim Gebrauch einer andern Sprache sofort verschwinden. Möglicherweise sind in diesem Campherdialekt interessante Überbleibsel einer alten Sprache zu erblicken. Dieser sonderbare Brauch herrscht in ganz Borneo und auf der malaiischen Halbinsel. Als feinster Campher wird der angesehen, der in großen, durchscheinenden Kristallen von 3/4 Zoll Länge gefunden wird und für den auf den

[1]) E. Kremers, Pharm. Review **23** (1905), 7.

Märkten des Oberlandes 40 bis 50 Dollars pro Pfund gezahlt werden. Die *„Punans“* gelten als die Hauptsammler für Campher. Entweder lassen sie sich von den *„Kayans, Kenyahs, Sibops“* oder *„Ibans“* als Führer und Diener dingen, oder aber sie sammeln selbst den Campher und tauschen ihn bei den Nachbarstämmen ein, die ihn dann an die Chinesen weiter verkaufen. Der Ertrag eines einzelnen Baumes schwankt sehr und soll zwischen 3 und 11 Pfund betragen. Die gesammelte Ware wird sorgfältig ausgelesen und in drei Sorten verkauft, wovon die größten und reinsten Kristalle die besten sind; die kleinsten sind grau und staubfein. Bei dem hohen Preise, der für diese Droge bezahlt wird, ist es wohl verständlich, daß sie für den europäischen Handel nicht in Betracht kommt. Der im Orient bezahlte ungeheure Preis erklärt sich aus der Verwendung des Borneocamphers für religiöse Zwecke.

Eine amtliche, niederländische Veröffentlichung[1]), in der zwar nur von Campherbäumen die Rede ist, bezieht sich augenscheinlich auch auf den Borneo-Campherbaum. Nach ihr sind in Pahang (Malakka) 108 700 acres Urwald zur Camphergewinnung reserviert. Die Campherbäume kommen nur in den hochgelegenen Teilen des Waldes vor. Man schätzt, daß nur 1 % der Bäume Campherkristalle enthält. Die Bewohner der Urwälder, die *„Sakais“*, haben seit so langer Zeit keinen Campher mehr gewonnen, daß sie die Ausdrücke vergessen haben, die ihre Vorfahren benutzten, als noch Campher gesammelt wurde. Nur der Häuptling des Stammes, der *„Pengkulu Kapur“*, soll beurteilen können, ob ein Baum Campher enthält oder nicht. Er muß dies riechen können, nachdem ein Einschnitt in den Baum gemacht ist, und nur wenn er festgestellt hat, daß Campherkristalle vorhanden sind, darf der Baum umgehauen werden.

Was die Mengen des so gewonnenen Borneocamphers anbetrifft[2]), so wurden auf Britisch-Nordborneo 1908 in Sandakan 1162 2/3 Pfd. im Wert von $ 18 271 (das Pfd. zu $ 15,71) ausgeführt, 1909 1844 Pfd. im Wert von $ 21 037 (das Pfd. zu $ 11,41); die Wertziffern sind die von der Verwaltung der Ausfuhrzölle angenommenen.

Auch die unabhängigen Staaten Sarawak und Brunei erzeugen Borneocampher, doch liegen keine Zahlen über die dortige Produktion und Ausfuhr vor; die Bäume sind dort aber zahlreicher und werden nach denselben Methoden wie im übrigen Borneo ausgebeutet.

---

[1]) Handelsberichten (Den Haag) 7 (1913), 771.

[2]) Special Consular Reports Vol. XLIII, Part III. p. 6, Washington 1910.

Nach W. Spoon[1]) wurden in den letzten Jahren aus Sumatra und Borneo insgesamt folgende Mengen Borneo- oder Baroscampher ausgeführt:

		im Werte von			im Werte von
1920	853 kg	46693 Gulden	1924	522 kg	32531 Gulden
1921	990 „	52470 „	1925	343 „	15069 „
1922	864 „	72576 „	1926	424 „	17434 „
1923	679 „	45358 „	1927	558 „	23441 „

Die Abnahme der Ausfuhr hängt mit den immer größer werdenden Schwierigkeiten des Einsammelns zusammen, da man weit ins Innere des Landes eindringen muß, um noch baroscampherhaltige Bäume zu finden. Der ganze Handel mit Baroscampher — Baros, an der Westküste Sumatras in Tapanuli, ist der hauptsächlichste Ausfuhrhafen für die Droge — liegt in den Händen von Chinesen, die ihn nach Singapore, Penang, Hongkong und Britisch-Indien ausführen. Die Chinesen verwenden den Borneocampher für zeremonielle Zwecke und ziehen ihn dem synthetischen d-Borneol vor, obwohl es billiger ist. Der Kuriosität halber sei mitgeteilt, daß ein kürzlich verstorbener Campherexporteur 16 Kätties[2]) Borneocampher, beste ausgelesene Qualität im Werte von mehr als 4000 Gulden, in seinen Sarg legen und mitbegraben ließ. Der Händler hatte diesen Campher eigenhändig gereinigt und ausgelesen.

Eigenschaften. Das früher untersuchte Borneocampheröl war eine manchmal durch Kupfer grün gefärbte Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,882 bis 0,909[3]).

Zwei von Schimmel & Co. untersuchte, aus Japan oder Formosa stammende Borneocampheröle verhielten sich folgendermaßen: d_{15° 0,9531 und 0,9477, $\alpha_D + 58^\circ 45'$ und $+ 50^\circ 4'$, n_{D20° 1,47763 und 1,48316, S. Z. 0 und 1,9, E. Z. 1,3 und 1,9, E. Z. nach Acetylierung 34,0 = 9,6% $C_{10}H_{18}O$ und 42,0 = 12,1% $C_{10}H_{18}O$, löslich in 1 Volumen 80%igen Alkohols und mehr. Die Öle waren von gelbbrauner Farbe und rochen nach Borneol.

Ein von Schimmel & Co.[4]) zu einer chemischen Untersuchung verwendetes Öl aus Singapur hatte folgende Eigen-

---

[1]) Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut Nr. 46. Overgedrukt uit „De Indische Mercuur" van 24. Juli 1929.

[2]) 1 Kättie = 0,6176 kg.

[3]) Macewan, Pharmaceutical Journ. III. **15** (1885), 795, 1045.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 31.

schaften: Farbe dunkelbraun, $d_{15°}$ 0,9180, α_D + 11° 5′, $n_{D20°}$ 1,48847, lösl. in 5 Vol. u. m. 90%igen Alkohols (mit leichter Trübung), S. Z. 5,6, E. Z. 0, E. Z. nach Actlg. 50,5 entspr. 17,67% Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$. Es roch terpentinartig, gleichzeitig an Borneol erinnernd.

Ein in Buitenzorg aus den Blättern (Ausbeute rund 1%[1])) gewonnenes Öl hatte: $d_{26°}$ 0,8585, $[\alpha]_{D26°}$ + 2° 29′[2]).

Zusammensetzung. Aus den älteren Arbeiten von Th. W. C. Martius[3]), Pelouze[4]) und C. Gerhardt[5]) geht hervor, daß Borneol[6]) der charakteristische Bestandteil des Öls ist. Spätere Beobachter wie P. Lallemand[7]) und P. Macewan[8]) bestreiten indessen das Vorkommen dieses Alkohols in dem Öl.

Nach Pelouze[9]) hat der flüssige Teil des Öls dieselbe Zusammensetzung wie das vermeintliche „Borneen" das durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Borneol erhalten wird. Wie Wallach[10]) nachgewiesen hat, entstehen bei dieser Reaktion mehrere Kohlenwasserstoffe; „Borneen" ist demnach kein einheitlicher Körper. Wenn nun auch aus dieser Angabe von Pelouze nichts Positives zu entnehmen ist, so war es doch auch nach andern Andeutungen wahrscheinlich, daß in den flüssigen Anteilen des Borneocampheröls Camphen enthalten sei.

Das von Lallemand untersuchte Öl war von Junghuhn von Sumatra mitgebracht und war durch Destillation der verschiedenen zerkleinerten Teile des Baumes erhalten worden. Es lenkte die Polarisationsebene nach rechts ab (α für rotes Licht + 7°) und kam bei der Destillation bei 180° ins Sieden. Die bei dieser Temperatur übergehende Fraktion war verhältnismäßig klein (spez. Gewicht 0,86; α_D + 13°) und gab nach dem

[1]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1910**, 50.

[2]) Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdeelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia **1906**, S. 46 und 63.

[3]) Liebigs Annalen **27** (1838), 63.

[4]) Compt. rend. **11** (1840), 365; Liebigs Annalen **40** (1841), 326.

[5]) Liebigs Annalen **45** (1843), 38.

[6]) Das Borneol des Borneocampherbaumes ist rechtsdrehend. Flückiger, Pharmaceutical Journ. III. 4 (1874), 829.

[7]) Liebigs Annalen **114** (1860), 193.

[8]) Macewan, Pharmaceutical Journ. III. **15** (1885), 795, 1045.

[9]) Compt. rend. **11** (1840), 365; Liebigs Annalen **40** (1841), 326.

[10]) Liebigs Annalen **230** (1885), 237.

Einleiten von Salzsäure und Behandeln des entstandenen Produkts mit rauchender Salpetersäure ein festes Chlorhydrat (Dipenten?). Die Hauptmenge des Öls ging von 260 bis 270° über, hatte das spez. Gewicht 0,90 bis 0,92 und lieferte eine bei 125° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{24}2HCl$.

Wie schon erwähnt wurde, enthielt dies Borneocampheröl kein Borneol und ist demnach wohl das Destillat des Holzes eines von Insekten nicht beschädigten Baumes gewesen, in dem sich daher kein Borneocampher, der als pathologisches Produkt anzusehen ist, hatte bilden können.

Wie Janse[1]) mitteilt, gelang es van Romburgh, d-Borneol sowie Pinen nachzuweisen.

Zu demselben Ergebnis kamen Schimmel & Co.[2]), die ein ihnen aus Singapur zugeschicktes Öl untersuchten, dessen Konstanten bereits unter „Eigenschaften" angegeben worden sind.

Die zuerst übergehenden Anteile (nach der Destillation über Natrium: Sdp. 155 bis 156°, $d_{15°}$ 0,8631, α_D + 7° 32', $n_{D20°}$ 1,46668) gaben ein Nitrosochlorid (Smp. 103°) und eine Benzylaminbase vom Smp. 123 bis 124°. Die Fraktion enthielt mithin d-α-Pinen.

Eine Fraktion vom Siedepunkt des Camphens ($d_{15°}$ 0,8639; α_D + 5° 37') lieferte, mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert, in großer Menge Isoborneol, das allerdings, trotz wiederholten Reinigens mit Petroläther, schon bei etwa 208° schmolz. Geringe Mengen β-Pinen waren in einer Fraktion vom Sdp. 163 bis 167° ($d_{15°}$ 0,8607; α_D — 0° 20'; $n_{D20°}$ 1,47102) enthalten. Als Oxydationsprodukt gab sie bei der Behandlung mit Permanganat Nopinsäure vom Smp. 124 bis 126°. Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Permanganat in saurer Lösung entstand Nopinon; sein Semicarbazon schmolz bei 186 bis 188°.

Sowohl p-Cymol als auch Phellandren waren in dem Öl nicht anwesend; dagegen konnte leicht Dipenten in Anteilen vom Sdp. 175 bis 178° ($d_{15°}$ 0,8572; α_D — 6° 36') identifiziert werden, denn beim Bromieren in Eisessiglösung bildete sich das Tetrabromid vom Smp. 125 bis 126°.

d-Borneol war in dem nachfolgenden Gemisch, das zwischen 55 und 85° (5 mm) überdestillierte, zugegen. Bei nochmaliger Fraktionierung wurde es im Kühler fest. Das abgesaugte Roh-

[1]) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg II. Sér. Suppl. III. **1910**, 947.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 31.

produkt erwies sich bei der Prüfung auf einen Gehalt an Campher mittels Semicarbazid als campherfrei. Das durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigte Borneol hatte den verlangten Schmelzpunkt 204°. Seine Chloroformlösung war rechtsdrehend.

Zur Entfernung des Borneols aus dem höher siedenden Öl und den Ölmutterlaugen wurden diese mit Benzoylchlorid unter Anwendung von Pyridin benzoyliert. Das dabei nicht veresterte, im Dampfstrom abgetriebene Öl bestand im wesentlichen aus l-α-Terpineol vom Smp. 35° (Phenylurethan, Smp. 112°). Andre Alkohole außer Borneol wurden nach Verseifung des Wasserdampfdestillationsrückstandes nicht gefunden. Die höchstsiedenden Fraktionen vom Sdp. 102 bis 112° (4 bis 5 mm) bestanden nur aus Sesquiterpenen. Ein Chlorhydrat konnte aus ihnen nicht erhalten werden.

Nach dieser Untersuchung enthielt das Öl etwa 35 % Terpene, nähmlich d-α-Pinen, Camphen, β-Pinen und Dipenten, ungefähr 10 % alkoholische Bestandteile, Borneol und α-Terpineol (Smp. 35°), etwa 20 % Sesquiterpene und gegen 35 % Harz.

673. Gurjunbalsamöl.

Essence de Baume de Gurjun. — Oil of Gurjun Balsam.

Herkunft und Gewinnung. Gurjun-, Gurjan-, Gargan- oder Gardjanbalsam, im Handel unberechtigterweise auch Ostindischer Copaivabalsam genannt, wird in Indien als „Wood oil“ [1]) bezeichnet. Es ist dort seit langer Zeit bekannt und wird in ziemlich großen Mengen als Firnis verwendet.

Gurjunbalsam wird von verschiedenen Arten der Gattung *Dipterocarpus,* deren es in Süd- und Ostasien etwa 50 gibt, in ähnlicher Weise wie Terpentin gewonnen [2]). Die Dipterocarpen gehören zu den stattlichsten Bäumen der indischen Bergwälder und sind so ergiebig, daß ausgewachsene Stämme bis zu 180 Liter Balsam während eines Sommers geben.

In Britisch-Ostindien unterscheidet man zwei Arten einander nahestehender Balsame, und zwar *„Kanyin oil“*, das wohl als eigentlicher Gurjunbalsam anzusehen ist, und *„In oil“*.

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit dem chinesischen Wood oil, einem fetten Öl aus den Samen von *Aleurites cordata* Steud. (Familie der *Euphorbiaceae*).

[2]) Vgl. D. Hanbury, Science Papers, 1876, S. 118.

Von den in den Wäldern Birmas[1]) vorkommenden acht Arten liefern *Dipterocarpus alatus* Roxb., *D. laevis* Ham.[2]) und *D. turbinatus* Gaertn.[2]) „*Kanyin oils*", während *D. Griffithii* Miq., *D. incanus* Roxb., *D. obtusifolius* Teysm., *D. pilosus* Roxb. und *D. tuberculatus* Roxb. als Stammpflanzen der „*In oils*" gelten. Am meisten sind diese beiden Gruppen von Balsam liefernden Bäumen durch *D. turbinatus* Gaertn. und *D. tuberculatus* Roxb. vertreten. Die beiden Balsamarten sind in physikalischer und chemischer Beziehung sehr verschieden, was zum Teil auch durch die verschiedenen Gewinnungsmethoden bedingt wird. Während die „*Kanyin oils*" mit Hilfe von Feuer gewonnen werden, sammelt man die „*In oils*" ohne dessen Anwendung; erstere sind dünnflüssig, braun bis grünschwarz, letztere bilden dicke, graue bis grauweiße Exsudate.

Die Gewinnung der „*Kanyin oils*" ist einfach und roh. In den Monaten November bis Mai schlägt man je nach der Dicke des Baumes eine oder mehrere pyramidenförmige Höhlungen, deren Spitze nach dem Innern zu gelegen ist, nahe über dem Boden in den Stamm und brennt die Oberfläche mit Hilfe von Fackeln aus. Der ausfließende Balsam wird ein- oder zweimal wöchentlich mit einem Löffel ausgeschöpft; darauf wird die Oberfläche der Höhlungen ausgebrannt und abgeschabt, um die Poren offen zu halten. Ein Baum von 6 Fuß Umfang mit nur einem Einschnitt gibt jährlich durchschnittlich rund 20 lbs. Balsam, die an Ort und Stelle mit etwa 2 Rupien bewertet werden.

Die „*In oils*" werden in ähnlicher Weise gewonnen, und zwar in der Zeit von August bis März. Die Anwendung von Feuer wird aber dabei vermieden; die Oberflächen der Höhlungen werden wiederholt blank geraspelt, damit der Saft besser ausfließen kann. Die Ausbeute und der Wert der „*In oils*" sind dieselben wie die der „*Kanyin oils*". Die „*In oils*" finden hauptsächlich Verwendung zu Firnis, Lack und in der Medizin, seltener dienen sie zur Fabrikation von Fackeln.

Die Hauptausfuhrplätze für Gurjunbalsam der englischen Besitzungen sind Chittagong, Singapur, Moulmein in Tenasserim und Akyab in Arakan.

Ganz ähnlich wird die Gewinnung des Balsams in Cochinchina, dort „Huile de bois" genannt, betrieben[3]). Sie geschieht gewöhnlich in der Weise, daß man die Stämme im Frühjahr in einem Winkel von 45° tief anbohrt und um das Loch herum eine weite Höhlung macht, in die man die zur Aufnahme des Balsams bestimmten Gefäße setzt. Bei Beginn des Harzflusses legt man in den Grund der Kerbe einige glühende Kohlen, um das Herablaufen des Öls

[1]) Oil, Paint and Drug Reporter 73 (1908), No. 13, S. 41.

[2]) *D. laevis* Ham. und *D. turbinatus* Gaertn. sind nach dem Index Kewensis Synonyma.

[3]) Revue de la Droguerie; Journ. de Parfum. et Savonn. 18 (1905), 2.

zu veranlassen. Der Balsam fließt ungefähr 6 Monate lang; der während der trocknen Jahreszeit gewonnene ist der bessere. Einzelne Bäume können jährlich ausnahmsweise 200 Liter und mehr Balsam liefern, der Durchschnitt gibt 80 Liter.

Für den Balsam von Cochinchina kommen hauptsächlich vier Märkte in Betracht, nähmlich: Tayninh, Thudaumot, Choben und Taymit. Ausfuhrhafen ist Saigon.

Der Gurjunbalsam ist nach seiner Herkunft und Gewinnungsweise in Konsistenz, Farbe und Verhalten zu Lösungsmitteln ungleichartig. Die besseren Sorten sind in auffallendem Lichte grünlichgrau, etwas trübe und schwach fluorescierend, bei durchscheinendem Lichte vollkommen klar und rotbraun. Geruch und Geschmack erinnern an Copaivabalsam. Das spezifische Gewicht beträgt 0,95 bis 0,97; α_D — 23 bis — 70°; $n_{D20°}$ 1,510 bis 1,516.

Durch Dampfdestillation werden 60 bis 75% Öl gewonnen.

Eigenschaften. Gurjunbalsamöl ist eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,918 bis 0,930. Das Drehungsvermögen α_D beträgt — 35 bis — 130° und ist demnach manchmal so hoch, wie selten bei einem ätherischen Öl. $n_{D20°}$ 1,501 bis 1,505; S. Z. bis 1; E. Z. bis 8; E. Z. nach Actlg. (2 Bestimmungen) 6 bis 10. Die meisten Balsame geben linksdrehende Öle, es ist jedoch auch schon ein stark rechtsdrehendes[1]), sowie einmal ein inaktives Öl[2]) beobachtet worden. In 90%igem Alkohol ist das Öl nicht vollständig löslich, und auch in 95%igem Alkohol ist die Löslichkeit, die 7 bis 10 Vol. erfordert, nicht unbegrenzt.

Bei einem Öl ($d_{15°}$ 0,9255; α_D — 64° 26′; $n_{D20°}$ 1,50308; S. Z. 0; E. Z. 4,7; löslich in 7,5 Vol. und mehr 95%igen Alkohols) ermittelten Schimmel & Co. die Größe der bei den verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Fraktionen (bei 3,5 mm) und deren Drehungsvermögen.

	Sdp. (3,5 mm)	%	α_D		Sdp. (3,5 mm)	%	α_D
1.	101 bis 103°	11,1	— 85° 30′	6.	105 bis 106° .	11,1	— 71° 40′
2.	103 „ 103,5°	11,1	— 83° 58′	7.	106°	9,4	— 66° 4′
3.	103,5 „ 104°	8,5	— 80° 10′	8.	106 bis 107°	9,4	— 58° 22′
4.	104°	10,3	— 78° 44′	9.	107 „ 107,5°	10,3	— 44°
5.	104 bis 105° .	6,8	— 76° 8′	10.	107,5 „ 114°	11,1	— 21° 4′

[1]) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia Indica. 1890. Bd. I, S. 193.

[2]) A. Tschirch u. L. Weil, Arch. der Pharm. 241 (1903), 382.

Das ätherische Öl einer in Indo-China heimischen *Dipterocarpus*-Art hat nach J. Cuénot[1]) folgende Konstanten: d 0,94 bis 0,96, n 1,5135 bis 1,5178, S. Z. 5 bis 25, V. Z. 10 bis 45. Der verseifbare Teil des Öls hat die Säurezahl 94, Verseifungszahl 105 und Jodzahl 56. Durch Destillation des Unverseifbaren erhält man ein angeblich dem Terpentinöl ähnliches Öl[2]) mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9178, Sdp. 215 bis 220°, n 1,4857 (Abbe), Jodzahl 250,2 (v. Hübl).

Von besonderem Interesse sind die Eigenschaften zweier Öle, die aus Balsamen gewonnen waren, deren botanische Herkunft genau bekannt war. Sie waren der Firma Schimmel & Co.[3]) von Herrn C. G. Rogers, Conservator of Forests in Rangoon, zugesandt worden.

Der eine, von *Dipterocarpus turbinatus* Gaertn. fil.[4]) stammende Balsam führt in Birma, Bengalen und auf den Andaman-Inseln speziell den Namen *„Gurjan oil"*. Er bildete eine schwach saure (S. Z. 10,9), milchige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,9811 (15°). Beim Stehen, besonders in der Wärme, trennte sie sich in ein oben schwimmendes braunes Öl und in eine zähe, weißgraue, emulsionsartige Masse. Die ölige Schicht hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9706, α_D — 10° 8′, $n_{D20°}$ 1,51200, S. Z. 7,3, E. Z. 1,9. Mit Wasserdampf konnten aus dem Gesamtbalsam 46 % eines hellgelben, balsamisch riechenden Öls abgeschieden werden, das sich im übrigen folgendermaßen verhielt: $d_{15°}$ 0,9271, α_D — 37°, $n_{D20°}$ 1,50070, S. Z. 0, E. Z. 1,9, löslich in 7 Vol. u. m. 95 %igen Alkohols.

Ein ganz anderes Aussehen hatte der zweite Balsam, der von *Dipterocarpus tuberculatus* Roxb.[4]) gewonnen war. Er heißt in Birma *„In oil"* und spielt dort gegenüber dem *„Gurjan oil"* eine ganz untergeordnete Rolle. Der hellbraune Balsam ist von der Konsistenz des Terpentins und hat bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,029; S. Z. 17,8; E. Z. 0. Das daraus mit Wasserdampf abgeschiedene Öl (Ausbeute 33 %) war von gelbbrauner Farbe und

---

[1]) Chimie et Industrie **1924**, Mai-Sondernummer, S. 539. Nach Chem. Zentralbl. **1924**, II. 2090.

[2]) Die Eigenschaften weichen aber erheblich von denen des Terpentinöls ab!

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 61.

[4]) Vgl. auch R. S. Pearson, Commercial guide to the forest economic products of India. Calcutta 1912, S. 140.

löste sich in 6 Volumen und mehr 95 %igen Alkohols. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,9001, α_D — 99° 40′, $n_{D20°}$ 1,50070. Verseifbare Anteile enthielt das Öl nicht (V. Z. 0). Sowohl die Balsame, als auch die Öle gaben bei der Turnerschen Farbreaktion (siehe Bd. II, S. 869) die charakteristische Violettfärbung.

Zusammensetzung. Wie schon von Flückiger[1]) und andern festgestellt worden ist, besteht Gurjunbalsamöl in der Hauptsache aus Sesquiterpenen von ziemlich einheitlichem Siedepunkt. So fanden Schimmel & Co.[2]) bei einem Öl, daß unter gewöhnlichem Luftdruck (741 mm) 86 % zwischen 260 und 265° und 6 % zwischen 265 und 269° übergingen; über die Siedeintervalle eines andern Öls bei vermindertem Druck siehe unter „Eigenschaften". Die Sesquiterpene sind von E. Deußen und H. Philipp[3]), die dafür die Bezeichnung Gurjunen vorschlagen, näher untersucht worden. Durch mehrmaliges Fraktionieren wurde ein Öl ($d_{17°}$ 0,922; $\alpha_{17°}$ — 44° 25′) in verschiedene, von — 61 bis + 1° drehende Anteile vom Sdp. 124¾ bis 138¾° (12 mm) zerlegt, von denen die niedrigsiedenden aus einem Kohlenwasserstoff bestanden, der α-Gurjunen genannt wurde, der Kohlenwasserstoff der höher siedenden Fraktionen wurde als β-Gurjunen bezeichnet. Das α-Gurjunen siedet bei etwa 119° (12 mm) und dreht stark links; aus der Molekularrefraktionsbestimmung ging hervor, daß es tricyclisch ist. Das β-Gurjunen siedet bei 122,5 bis 123,5° (12 mm), es dreht schwach rechts und ist bicyclisch. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhält man aus beiden Kohlenwasserstoffen ein Keton (?) $C_{15}H_{24}O$, das, aus seinem Semicarbazon (Smp. 234°) regeneriert, folgende Konstanten zeigt: Sdp. 175 bis 178° bei 12 mm, d 1,0160, α + 120 bis + 130°, n_D 1,5303, Sdp. des Oxims 204° (12 mm).

Wird rektifiziertes Gurjunbalsamöl, also ein Gemisch von α- und β-Gurjunen, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, und läßt man die Mischung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so resultiert, nach Wiederabspaltung der Salzsäure mittels Natriumacetats, ein bicyclischer Kohlenwasserstoff (Sdp. 129,5

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 102. Vgl. auch C. Werner, Zeitschr. f. Chem. und Pharmacie **5** (1862), 588; Jahresb. f. Chem. **1862**, 461.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 51.

[3]) Liebigs Annalen **369** (1909), 56; **374** (1910), 105. — Chem. Ztg. **34** (1910), 921.

bis 132° bei 12 mm; d 0,9183; n_D 1,5057), den die Autoren Isogurjunen nennen.

Mit den Sesquiterpenen des Gurjunbalsamöls haben sich auch F. W. Semmler, K. E. Spornitz und W. Jakubowicz[1]) beschäftigt. Sie fanden, daß das Roh-Gurjunen zu etwa 67 % aus stark linksdrehendem Tricyclengurjunen (α-Gurjunen) und zu etwa 33 % aus stark rechtsdrehendem Tricyclogurjunen vom Cedren-Typus (β-Gurjunen) besteht. Um letzteres rein darzustellen, wurde das Roh-Gurjunen in Eisessiglösung mit Chromsäure behandelt, wobei die ursprüngliche Linksdrehung (α_D — 55°) in Rechtsdrehung überging. Durch Wiederholung der Oxydation, zuletzt mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, wurde eine Fraktion erhalten, die nach der Destillation über Natrium bei 120 bis 123° (13 mm) siedete (d 0,9348; α_D + 74,5°; n_D 1,50275) und aus reinem, rechtsdrehendem, tricyclischem Gurjunen vom Cedren-Typus (Tricyclogurjunen) bestand. Bei der Oxydation dieses Sesquiterpens sowohl mit Chromsäure als auch mit Kaliumpermanganat entstand das von Deußen und Philipp beschriebene Gurjunenketon in vorzüglicher Ausbeute. Das aus dem Semicarbazon (Smp. 237°) wiedergewonnene Keton schmilzt bei 43° (Sdp. 163 bis 166° bei 10 mm; $d_{20°}$ 1,017; α_D + 123°; n_D 1,52700). Semmler und seine Mitarbeiter nehmen an, daß das Gurjunenketon die empirische Formel $C_{15}H_{22}O$ besitzt und nicht $C_{15}H_{24}O$, wie Deußen und Philipp angeben, obwohl die Molekularrefraktion, die ein sehr großes Inkrement gibt, eigentlich mehr zu $C_{15}H_{24}O$ paßt: ber. f. $C_{15}H_{22}O/_1$ 64,63, gef. 65,90, Inkrement 1,27. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol lieferte das Keton Gurjunenalkohol, $C_{15}H_{24}O$: Smp. 104, Sdp. 155 bis 159° (11 mm), d 1,001, α_D + 34°, n_D 1,51859. Weiter ließ sich das Keton nicht reduzieren. Bei der Reduktion des Tricyclogurjunens mit Platin und Wasserstoff wurden nur 2 Atome Wasserstoff angelagert unter Bildung von Tricyclodihydrogurjunen: Sdp. 120° (8 mm), d 0,9258, α_D — 37,5°, n_D 1,49775. Das Tricyclogurjunen konnte auch aus dem Gurjunenketonsemicarbazon gewonnen werden, indem man das Semicarbazon im Bombenrohr mit Natriumalkoholat und Alkohol auf 160° erhitzte. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte dieselben Eigen-

[1]) Berl. Berichte 47 (1914), 1029, 1141.

schaften wie der ursprüngliche, mit Ausnahme der Drehung, die zurückgegangen war. Daß dennoch Tricyclogurjunen, wenn auch zum Teil in invertiertem Zustand vorlag, ging daraus hervor, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wiederum das Gurjunenketon entstand. Wie alle Sesquiterpene, die Ähnlichkeit mit dem Cedren zeigen, gibt das Tricyclogurjunen die Turnersche Farbreaktion nicht. Durch fraktionierte Destillation des Rohgurjunens wurde ein Sesquiterpen erhalten von den Eigenschaften: Sdp. 114 bis 116° (10 mm), $d_{20°}$ 0,918, α_D —95°, n_D 1,5010. Diese Fraktion bestand aus ziemlich reinem Tricyclengurjunen (α-Gurjunen). Bei der Reduktion nahm es nur 2 Atome Wasserstoff auf; es lieferte bei der Oxydation kein Gurjunenketon, gab aber in ausgezeichnetem Maße die Turnersche Farbreaktion. Das Rohgurjunen nahm bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff ebenfalls nur 2 Atome Wasserstoff auf, woraus die Autoren schlossen, daß es keine bicyclischen Sesquiterpene enthalten kann.

Nach einer Untersuchung von L. Ruzicka, S. Pontalti und Fr. Balas (s. Bd. I, S. 395) enthält die Mittelfraktion des Gurjunbalsamöls keinen Naphthalinkohlenwasserstoff.

NACHWEIS DES GURJUNBALSAMÖLS. Gurjunbalsamöl ist wegen seines schwachen Geruchs ein sehr gefährliches Fälschungsmittel für andre ätherische Öle. Durch den hohen Siedepunkt, das starke Drehungsvermögen sowie die Schwerlöslichkeit des Öls in Alkohol verursacht das Auffinden indes meist keine großen Schwierigkeiten. Über den Nachweis von Gurjunbalsamöl im Copaivabalsamöl durch Darstellung des Gurjunenketonsemicarbazons siehe Bd. II, S. 869.

674. Balaobalsamöl.

Dem Gurjunbalsam ähnliche, als „Wood oils" bezeichnete Balsame werden auf den Philippinen von einigen *Dipterocarpus*-Arten auf gleiche Weise wie jener gewonnen. Die Stammpflanze des in seiner Heimat allgemein verwendeten Balaobalsams[1]) ist *Dipterocarpus grandifluus,* ein Baum, der bei den Eingeborenen *„Apitong"* heißt.

[1]) A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 1 (1906), A. 191.

Der Balsam, der ein Gemisch von festem Harz, Wasser und 25 bis 40% flüchtigem Öl ist, dient zum Kalfatern der Boote oder als Holzlack und wird für diese Zwecke mit anderm festem Harz oder mit Kalk vermischt verwendet, bisweilen wird er auch zu Beleuchtungszwecken gebraucht. Zur Gewinnung schlägt man in den Baum eine becherförmige Höhlung, die nach Bedarf ausgeschöpft wird. Läuft das Harz schwer aus dem angeschlagenen Baum, so wird dieser angezündet; das dann schnell nachfließende Produkt färbt sich in letzterem Fall allerdings dunkel. Die Höchstmenge, die ein Baum an einem Tage zu liefern vermag, beträgt etwa 1 kg. Das frische Harz ist weiß, dunkelt aber bald nach und trocknet leicht beim Stehenlassen in dünner Schicht; es bildet keine homogene Flüssigkeit und enthält große Mengen körniger Substanzen, die sich jedoch nicht lösen, sondern in der Flüssigkeit suspendiert bleiben. Es riecht schwach, aber charakteristisch, scheint sich, außer in Alkohol, in allen Lösungsmitteln zu lösen und enthält Wasser, das ohne weiteres nicht abgeschieden werden kann. Erst durch Mischen des Balsams mit sesquiterpenhaltigem Öl und Erhitzen im Ölbad auf über 140° geht das Wasser weg, und bei wesentlich höherem Erhitzen erhält man schließlich eine klare Lösung, die beim Abkühlen wieder halb erstarrt. Gegen fette Öle verhält sich der Balsam genau so, und diese Eigenschaft ist um so wichtiger, als sie für die Lackfabrikation von Bedeutung ist.

Während der Balaobalsam bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, erhärtet er bei der Dampfdestillation und wird so zäh, daß es unmöglich ist, dabei mehr als Spuren eines flüchtigen Öls zu gewinnen. Auch durch Destillation unter vermindertem Druck lassen sich die flüchtigen Substanzen nur schwer abscheiden, weil die Masse von Anfang an schäumt und der entwässerte Rückstand fest wird. Man muß daher über freier Flamme destillieren, wobei schließlich 50% des Balsams übergehen, von denen etwa die eine Hälfte aus Öl, die andere aus Wasser besteht. Die Siedetemperaturen schwanken zwischen 250 und 300°, die Hauptmenge geht bei 260 bis 264° (760 mm) oder 151 bis 154° (40 mm) über; $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,9127 bis 0,9131; $\alpha_{D30^\circ} + 78{,}5$ bis $+ 87^\circ$. Das Destillat war schwach gelb und hatte den charakteristischen Geruch des Balao.

R. F. Bacon[1]) hat in dem durch Destillation unter Atmosphärendruck und im Vakuum erhaltenen Öl, außer einem Gemenge von (in Äther nur teilweise löslichen) kristallinischen Säuren, in der Fraktion vom Sdp. 128 bis 131° (13 mm) ein Sesquiterpen nachgewiesen, das nach dreimaliger Destillation über Natrium ein farbloses Öl von folgenden Eigenschaften darstellte: Sdp.

[1]) A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A. 121.

261 bis 262,4° (gew. Druck), 118 bis 119° (8 mm), $d^{30°}_{4°}$ 0,9104, $\alpha_{D30°}$ + 116,4°, $n_{D30°}$ 1,4956, V. Z. 0, Mol.-Refr. gef. 65,9, ber. f. $C_{15}H_{24}/\overline{2}$ 66,15. Demnach war das Sesquiterpen bicyclisch und doppelt ungesättigt. Versuche, charakteristische Abkömmlinge oder Oxydationsprodukte zu erhalten, schlugen fehl. Gegen Belichtung schien das Terpen insofern empfindlich zu sein, als nach 1½jähriger Aufbewahrung in einer Glasstöpselflasche die Drehung auf + 101,2° zurückgegangen war; die übrigen Konstanten hatten sich fast nicht geändert.

675. Malapahobalsamöl.

Ebenfalls auf den Philippinen wird nach A. M. Clover[1]) der Malapahobalsam gewonnen. Die Stammpflanze ist *Dipterocarpus vernicifluus* Blanco, ein Baum, der bei den Eingeborenen *„Panao"* heißt. Dieser Balsam wird nicht so viel verwandt wie Balao, wahrscheinlich weil er schwerer trocknet. Seine Darstellung ist dieselbe wie bei jenem. Der frische Balsam ist weiß, zähflüssig und von charakteristischem Geruch, durch den er von ähnlichen Produkten unterschieden werden kann. Er absorbiert Luftsauerstoff und dunkelt beim Stehen nach, trocknet aber selbst in dünner Schicht schwer. Bei 100° wird er flüssiger (Unterschied vom Balao); er löst sich in Äther oder Chloroform unter Wasserabscheidung und ist auch in Alkohol und Benzol zum Teil löslich; keiner seiner Bestandteile löst sich in Wasser. Über freier Flamme destilliert, verhält er sich wie Balaobalsam. Alle Proben enthielten Wasser (etwa 25 %), sesquiterpenhaltiges Öl (etwa 35 %) und feste Bestandteile (etwa 40 %). Das Sesquiterpen des Malapahobalsams siedet fast vollständig von 256 bis 261° (760 mm); $d^{30°}_{30°}$ 0,9165; $\alpha_{D30°}$ — 54°.

676. Mayapisbalsamöl.

Der Mayapisbalsam wird von *Dipterocarpus anisoptera vidaliana* gewonnen, einem ausschließlich auf den Philippinen vorkommenden Baum[2]). Er ist in seinem Verhalten den beiden vorher beschriebenen Balsamen sehr ähnlich. Eine Probe enthielt 15 % Wasser und 25 % sesquiterpenhaltiges Öl. Im Rückstand

[1]) A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 1 (1906), A. 198.

[2]) Ebenda 201.

blieb ein hartes Harz. Das im Vakuum rektifizierte Öl hatte eine hellgelbe Farbe. $d_{30°}^{30°}$ 0,9056; Siedetemperatur 132 bis 140° (17 mm).

677. Öl aus festem Lagambalsam.

Der feste Lagambalsam stammt nach L. van Itallie und M. Kerbosch[1]) von *Dipterocarpus Hasseltii* Bl. oder *D. trinervis* Bl., zwei nahe verwandten, vielleicht identischen Dipterocarpaceen[2]). Er kommt aus dem Innern Sumatras. Bei der Destillation mit Wasserdampf sind aus diesem Balsam 10,5 bis 22% eines ätherischen Öls gewonnen worden, für das folgende Daten gefunden wurden: $d_{15°}$ 0,9065, α_D — 8,9°, $n_{D16,5°}$ 1,50029. Es besteht aus Caryophyllen (Smp. des Nitrosits 112 bis 113°).

678. Dammarharzöl.

Die Hauptmenge des jetzt in den Handel kommenden Dammarharzes kommt von *Shorea Wiesneri* Schiffn. und von nahe verwandten Arten.

H. Haensel[3]) erhielt bei der Destillation des Harzes 1,06% eines goldgelben, optisch inaktiven Öls; $d_{21°}$ 0,9352. Es begann bei 205° zu sieden, bis 240° gingen 60% über, bis 265° weitere 30%; der Rest verharzte.

Familie: CISTACEAE.

679. Ladanumöl.

Herkunft und Gewinnung. Ladanum oder Labdanum ist eine weiche, harzige Masse, die von mehreren Arten der Gattung *Cistus*, hauptsächlich von *C. creticus* L. von *C. ladaniferus* L. und *C. monspeliensis* L. auf Kreta gewonnen wird. Das klebrige Exsudat der Drüsenhaare der Blätter bleibt am Fell und den Bärten der weidenden Ziegen hängen und wird daraus mit einer Art von Kamm entfernt. In Spanien werden die Zweige, besonders von *C. ladaniferus*, mit Wasser ausgekocht, worauf das sich an der Oberfläche ansammelnde Harz abgeschöpft

---

[1]) Arch. der Pharm. **250** (1912), 199.

[2]) Der flüssige Lagambalsam wird von *Canarium eupteron* Miq. (Familie der *Burseraceae*) abgeleitet. Siehe S. 187.

[3]) Pharm. Ztg. 47 (1902), 819.

wird[1]). Es wird in den Provinzen Cuenca, Guadalajara, Huelva, Zamora und León gewonnen. Das aus den beiden zuletzt genannten Provinzen stammende gilt als das feinste.

Über die verschiedenen Cistusarten, aus denen das Ladanumharz gewonnen wird, hat A. Camus[2]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, in der insbesondere die botanischen Merkmale von *Cistus ladaniferus* L. und *Cistus monspeliensis* L. eingehend beschrieben werden. Von der ersteren Pflanze, die fast im ganzen Mittelmeergebiet vorkommt, kennt man die drei Unterarten: *albiflorus* Dunal, *maculatus* Dunal und *stenophyllus* Dunal. Da die verschiedenen Cistusarten ganz charakteristische Haarformen haben, ist es möglich, nach den in dem Ladanumharz stets zu findenden Haaren die botanische Herkunft des Harzes genau festzustellen.

Eigenschaften. Bei der Destillation des Ladanumharzes erhielten Schimmel & Co.[3]) 0,91 bis 2% eines goldgelben Öls von schönem, kräftigem Ambrageruch. Nach halbjährigem Stehen setzten sich prachtvolle Kristalle daraus ab, die etwa den vierten Teil des ganzen Öls ausmachten[4]).

Die Eigenschaften dreier von Schimmel & Co. dargestellter Öle waren folgende:

	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Löslichkeit in 90%ig. Alk.
Bei ca. 25° klare, braune Flüssigkeit, die bei −10° von honigartiger Konsistenz ist.	0,9579	−0° 15′	1,49792	26,1	31,7	84,0	In jedem Vol. unter Paraffinabscheidg.
	0,9602	+7° 35′	1,49998	28,0	42,0	—	Zunächst klar, dann Trübg. und Paraffinabscheidg.
Dunkelbraun, bei +20° butterartig.	0,9768 (30°)	ca. +3°	1,50308 (25°)	95,2	39,2	97,1	In etwa 9 Vol. unter starker Paraffinabscheidg.

Ein von *Cistus ladaniferus* L. aus dem Esterelgebirge in Südfrankreich stammendes Ladanumharz gab nach Roure-Bertrand Fils[5]) bei der Destillation 0,06% eines goldgelben, nicht unangenehm riechenden ätherischen Öles mit folgenden Konstanten: $d_{20°}$ 0,9033, $\alpha_{D67°}$ − 12° 10′, $n_{D12,5°}$ 1,4800, S. Z. 3,7,

[1]) Vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record **2** (1911), 132, 155.
[2]) Bull. Roure-Bertrand Fils Oktober **1920**, 3.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 63.
[4]) Ebenda Oktober **1893**, 24.
[5]) Bull. Roure-Bertrand Fils Oktober **1920**, 27.

E. Z. 18,67, V. Z. 22,37, löslich in 0,5 bis 5,0 Vol. 90%igen Alkohols[1]). Aus dem Destillationswasser wurden durch Extraktion mit Petroläther noch 0,02% eines Öls gewonnen, das einen noch feineren Geruch als das direkt gewonnene und folgende Konstanten hatte: $d_{17,5°}$ 0,9755, $\alpha_{D17°}$ − 2° 40′, S. Z. 18,67, E. Z. 22,40, V. Z. 41,07, löslich in 0,5 und mehr Vol. 90%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Nach H. Masson[2]) enthält das Öl zwei Ketone. Er behandelte eine Fraktion vom Sdp. 85 bis 90° (15 mm) mit Hydroxylaminchlorhydrat, wobei er ein Oxim vom Sdp. 133° (16 mm) erhielt. Aus diesem wurde das Keton regeneriert, das, über das Semicarbazon (Smp. 207°) gereinigt, bei 200° (91° bei 18 mm) siedete, und das sich durch die Oxydation zu Benzoesäure als Acetophenon erwies. Das Vorkommen dieses Ketons in ätherischen Ölen war bis dahin noch nicht bekannt.

Ferner lieferte ein bei 70 bis 78° (15 mm) siedender Anteil ein Oxim vom Smp. 106° (Sdp. 126 bis 127° bei 17 mm), aus dem Masson ein Keton $C_9H_{16}O$ bekam von den Eigenschaften: Sdp. 178 bis 179° (66 bis 67° bei 10 mm), $d_{0°}$ 0,922, $\alpha \pm 0$, $n_{D23°}$ 1,4494. Das Keton reagierte nicht mit Bisulfit; es gab ein Monobromid vom Smp. 41° und ein Semicarbazon vom Smp. 220 bis 221°. Mit Natrium und feuchtem Äther ließ es sich zu dem zugehörigen sekundären Alkohol reduzieren, der große Kristalle vom Smp. 51° (Sdp. 87° bei 28 mm) bildet. Kalte 3%ige Kaliumpermanganatlösung oxydierte das Keton zu Geronsäure (Sdp. 190 bis 191° bei 31 mm; Smp. des Semicarbazons 164°), aus der bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Bromoform und α,α-Dimethyladipinsäure resultierten. Durch diesen Abbau ist also bewiesen, daß das Keton $C_9H_{16}O$ das noch nicht beschriebene Trimethyl-1,5,5-cyclohexanon-(6) ist.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\ C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$$

Geronsäure

Außer diesen beiden Ketonen sind in dem Öl nach Masson auch Phenole, Ester und Sesquiterpenverbindungen vorhanden.

Nach einer Untersuchung von E. J. Emmanuel[3]) ist das Vorkommen von Guajol im Ladanumöl nicht ausgeschlossen.

---

[1]) Bull. Roure-Bertrand Fils Oktober **1920**, 27.

[2]) Compt. rend. **154** (1912), 517.

[3]) Arch. der Pharm. **250** (1912), 111.

680. Cistusblätteröle.

Ein aus den Blättern von *Cistus ladaniferus* L. destilliertes Öl besaß einen unangenehmen, narkotischen und betäubenden Geruch. Es hatte das spez. Gewicht 0,925 bei 13° und siedete von 165 bis 280° unter Zersetzung und Aspaltung von Essigsäure[1].

Ein aus frischen Blättern derselben Pflanze gewonnenes Destillat war hell gefärbt und von außerordentlichem Wohlgeruch, der dem des aus dem Harz erhaltenen Öls sehr ähnlich ist und, wie dieser, stark an Ambra erinnert. Die sonstigen Eigenschaften waren: $d_{15°}$ 0,9223, α_D —11° 12′, S. Z. 5,31, E. Z. 23,10. Löslich in 0,5 Vol. 90%igen Alkohols, bei Mehrzusatz erfolgte Trübung unter reichlicher Paraffinabscheidung[2].

Zwei weitere Cistusblätteröle[3] sind von Schimmel & Co. aus spanischem Material destilliert worden. Sie zeichneten sich ebenfalls durch ein ambraähnliches Aroma aus und gleichen darin dem Öl aus Ladanum.

Cistusblätter aus Malaga lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf[2] 0,18% Öl von brauner Farbe, das bei 27° Paraffinkristalle abzuscheiden begann und bei etwa 15° allmählich butterartig wurde. $d_{30°}$ 0,9560; $n_{D30°}$ 1,49592; S. Z. 28,0; E. Z. 42,9. Infolge des starken Paraffingehalts ist selbst mit 90%igem Alkohol keine klare Lösung zu bekommen.

ÖL VON CISTUS MONSPELIENSIS L.

Ausbeute 0,015%; $d_{15°}$ 0,9786; α_D + 1° 40′; S. Z. 15,7; E. Z. 31,51. Das hellbraune Öl scheidet zwischen 20 und 25° reichlich Paraffin vom Smp. 64° ab.

ÖL VON CISTUS SALVIFOLIUS L.

Ausbeute 0,024%; $d_{15°}$ 0,9736; α_D + 17° 20′; S. Z. 16,86; E. Z. 22,73. Das Öl ist gelblichgrün und verhält sich in bezug auf die Paraffinausscheidung wie das vorige.

ÖL VON CISTUS CRETICUS L.

Aus dem blühenden Kraut[4] aus Jalta (Krim) wurden 0,007% Öl erhalten. $d_{4°}^{20°}$ 0,9540; α_D + 3,15°; $n_{D20°}$ 1,5130.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 53.
[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 80.
[4]) Rutowski, Winogradowa u. Kondratsky, Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut Moskau **1925**, Heft 11, S. 5.

Familie: CANELLACEAE (WINTERANACEAE).

681. Weißzimtöl.

Die weiße Canella- oder Zimtrinde, auch falsche Winterrinde genannt, wird von der auf den Antillen[1]) und in Florida einheimischen *Canella alba* Murr. (*Winterana canella* L.,) gewonnen.

Bei der Destillation der Rinde des weißen Zimts erhält man 0,75 bis 1,25% ätherisches Öl, dessen Geruch einem Gemisch von Nelken- und Cajeputöl ähnlich ist. d 0,920 bis 0,935. Optisch ist es schwach rechtsdrehend, $\alpha_D + 1° 8'$.

Durch Ausschütteln mit Alkali ließ sich ein Phenol, Eugenol[2]) (Benzoyleugenol)[3]), abscheiden.

Bei der Destillation der übrigen Anteile ging die niedrigste Fraktion von 165 bis 170° über. (d 0,888; $\alpha_D - 3,38°$). Durch Darstellung des Pinennitrosochlorids und des bei 122 bis 123° schmelzenden Pinennitrolbenzylamins wurde l-α-Pinen[4]) nachgewiesen. Die nächst höhere Fraktion bestand aus Cineol[5]) (Cineolsäure, Smp. 197°)[3]). Die höchst siedenden Teile des Öls enthalten Caryophyllen[4]), dessen Gegenwart durch Darstellung des bei 92 bis 95° schmelzenden Caryophyllenhydrats dargetan wurde.

682. Karambusiöl.

Aus der Rinde des in Ostafrika einheimischen Karambusi- oder Karambakibaumes (*Warburgia Stuhlmannii* Engl.), hat W. Lenz[6]) durch Destillation mit Wasserdampf 0,6% eines dicken, gelbroten, im auffallenden Lichte grünlich schimmernden Öls erhalten, das im Geruch dem Sandelöl ähnlich war. $d_{20°}$ 0,9864; $\alpha_{D20°} - 41,2°$; $n_{D20°}$ 1,51269; V. Z. 11,2; E. Z. nach Actlg. 111,5; mischbar mit absolutem Alkohol; von 90%igem Alkohol nahm es sein Gewicht klar auf, nach Zusatz von mehr Alkohol trat Trübung ein. Die Siedetemperatur lag bei 24 mm Druck zwischen

[1]) Auf Antigua „False“ oder „Bastard Cinnamon“ genannt, s. unter Bayöl, S. 268.

[2]) W. Meyer und von Reiche, Liebigs Annalen **47** (1843), 234.

[3]) Bruun, Proceed. Wisc. Pharm. Assoc. **1893**, 36.

[4]) R. T. Williams, Pharm. Rundsch. (New York) **12** (1894), 183.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 53.

[6]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **20** (1910), 351.

100 und 202°. Mit Natriumbisulfit ließ sich dem Öl ein aldehydischer Bestandteil entziehen, über den jedoch nähere Angaben fehlen. Außerdem wies Lenz geringe Mengen von Schwefelverbindungen nach.

Wie W. Holtz[1]) mitteilt, ist das Karambakiholz seiner aromatischen Eigenschaften wegen, vermutlich schon seit langer Zeit, in Sansibar Handelsgegenstand. Es geht größtenteils nach Arabien und Syrien, um dort zu Tischen, Kämmen und Rosenkränzen verarbeitet zu werden. Auch in den Höhenwäldern von Westusambara kommt ein Karambakiholz vor; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß dort die Stammpflanze eine andere ist.

Familie: VIOLACEAE.

683. Veilchenöl.

Herkunft. Das Veilchen, *Viola odorata* L., wird an verschiedenen Orten Südfrankreichs zum Blütenversand oder zur Riechstoffgewinnung im großen angebaut.

Es standen im Jahre 1913 in Hyères[2]) 200 ha unter Veilchenkultur, sodaß im Winter der tägliche Versand über 500 Kolli zu 3 kg betrug. Bei der Ernte wurden 500 bis 600 Frauen beschäftigt. Später machte Vence, ein in den Seealpen gelegenes Dorf (Arrondissement Grasse), der Stadt Hyères ernste Konkurrenz. Man hatte dort schon seit einem halben Jahrhundert die Kultur von Blumen für die Parfümerieindustrie betrieben, aber infolge der niedrigen Preise, welche die Fabrikanten bewilligten, hatte man angefangen, Veilchen für den Blumenversand anzubauen, und zwar mit großem Erfolg. Auch in der direkten Umgebung von Grasse befinden sich große Veilchenkulturen. Angebaut werden Parma-Veilchen, Viktoria-Veilchen, Zar-Veilchen und Princesse de Galles-Veilchen.

In Italien hat man 1922 mit der Herstellung von Extraktöl aus Veilchenblüten und -blättern begonnen.

Zur Gewinnung des Veilchenduftes werden sowohl die Blüten wie die Blätter verwendet.

---

[1]) Der Pflanzer 9 (1913), 236.

[2]) Bull. Soc. Hort. Nice 17 (1913), 373; Bull. Sciences pharmacol. 21 (1914), 234.

VEILCHENBLÜTENÖL.

Da man aus den Blüten durch Destillation kein ätherisches Öl erhalten kann, so benutzt man zur Gewinnung des kostbaren Riechstoffs entweder das Pomadeverfahren (siehe Bd. I, S. 290) oder neuerdings mehr das Extraktionsverfahren (siehe Bd. I, S. 267). Aus Viktoria-Veilchen werden bei der Extraktion mit Petroläther 1,5 bis 1,8% konkretes Öl erhalten, aus dem das flüchtige Öl in der im I. Bande auf S. 273 beschriebenen Weise gewonnen werden kann.

Nach H. von Soden[1]) gaben 1000 kg Veilchenblüten 31 g (0,0031%) eines schwach grünlich gefärbten, nicht fluorescierenden ätherischen Öls, das im Kältegemisch nicht erstarrte; d_{15° 0,920; $\alpha_{D17^\circ} + 104^\circ 15'$; S. Z. 10; E. Z. 37; leicht löslich in Alkohol. Das ätherische Veilchenöl riecht in konzentriertem Zustand wenig nach Veilchen, erst bei einer Verdünnung von 1:5000 bis 10000 tritt dieser Duft, begleitet von einem krautigen, aus den Kelchblättern der Blüte stammenden Nebengeruch, deutlich hervor. Das Veilchenöl ist das kostbarste der praktisch verwendeten Öle. Die Herstellung des von den geruchlosen Beimengungen befreiten Öls würde sich ohne Berechnung der Fabrikationsunkosten auf ℳ 80000.— für 1 kg belaufen.

Eine „Essence concrète Violette Victoria" hatte Erstp. 45,5°, S. Z. 11,2, E. Z. 95. In dem flüchtigen Öl aus der Essence concrète Violette Victoria, die von einer angesehenen französischen Firma bezogen war, wurde von H. Walbaum und A. Rosenthal[1]) Heliotropin aufgefunden. Das Öl gab mit Semicarbazid-chlorhydrat ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 224 bis 225°. Die Mischprobe mit Heliotropin-semicarbazon hatte den Schmelzpunkt 226°. Bei der Zerlegung des aus dem Veilchenblütenöl erhaltenen Semicarbazons mit Schwefelsäure trat deutlich wahrnehmbarer Heliotropingeruch auf[2]).

Die Genannten bemerken dazu: „Was es mit dem Vorkommen von Heliotropin in Veilchenblüten für eine Bewandtnis hat, müssen wir zunächst dahingestellt sein lassen, weil wir gegenwärtig über kein von uns selber hergestelltes Veilchenblütenextrakt zur Nachprüfung dieses Befundes verfügen."

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 69 (1904), 261.

[2]) Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. 1929, 193.

VEILCHENBLÄTTERÖL.

Durch Destillation mit Wasserdampf hat H. v. Soden[1]) aus Veilchenblätterextrakt — hergestellt durch Extraktion der frischen, bei Grasse gesammelten grünen Veilchenblätter mit einem flüchtigen Lösungsmittel, Umlösen in starkem Spiritus und Konzentrieren des Auszuges — ein grünlichgelbes, betäubend riechendes Öl mit einer Gesamtausbeute von 0,002% (bezogen auf die frischen Blätter) gewonnen. Die Konstanten des Öls waren: $d_{15°}$ 0,909, $(\alpha_{100}) + 2°20'$, S. Z. 20, E. Z. 75. Beim Verseifen des Öls mit alkoholischer Kalilauge entstand eine gelbrote Färbung und ein Geruch nach flüchtigen Basen. Das Öl enthielt geringe Mengen freier Säure, eines laktonartigen Körpers, eines Aldehyds (dem Geruch zufolge wohl Decylaldehyd) und phenolartiger Substanzen. Die chemische Natur der Hauptmenge des Öls blieb unerforscht. — Die verschiedenen Eigenschaften des ätherischen Veilchenblätterextraktöls (geringere Dichte und geringere Drehung) und des ätherischen Veilchenblütenextraktöls (höhere Dichte und außergewöhnlich hohe Drehung, + 104°) rechtfertigen nach v. Soden den Schluß, daß der bis jetzt noch nicht isolierte Träger des eigentlichen Duftes der Veilchenblüte eine stark optisch aktive, ölige Verbindung ist. Diese gehört wahrscheinlich zur Gruppe der bekannten sogenannten Veilchenketone (Jonone), von denen sie sich aber durch die optische Aktivität unterscheidet. In ätherischem Veilchenblätteröl kann dieser Veilchengeruchsträger, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge vorhanden sein.

Aus frischen, grünen Veilchenblättern, die von der bei Gröba in Sachsen angebauten *Viola rossica* var. Königin Charlotte stammten, gewannen W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch[2]) 0,159% „konkreten" Extrakt, 0,109% „Pur-Extrakt" und 0,00166% ätherisches Öl. Demnach war die Ausbeute an Öl etwas geringer als die aus französischen Veilchenblättern. Das gelbliche, betäubend krautig riechende Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,912, $\alpha \pm 0$, S. Z. 52, E. Z. 76,1, Acetylzahl 172. Die optische Inaktivität, im Gegensatz zur optischen Aktivität des Extraktöls aus französischem Material, spricht nach den Verfassern dafür, daß letzteres einen gewissen Prozentsatz Blüten enthielt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **110** (1925), 273.

[2]) Ebenda **113** (1926), 357.

Die chemische Zusammensetzung des Veilchenblätteröls ist von H. Walbaum und A. Rosenthal[1]) erforscht worden. Sie stellten aus 1 kg französischen Veilchenblätterextrakts durch Behandeln mit Alkohol ein wachsarmes Extrakt her, das bei der Destillation mit Wasserdampf und nach Aussalzen und Ausäthern des Destillationswassers 30,8 g eines braunen Öls von starkem Geruch lieferte, der in der Verdünnung an den des frischen Gurkensafts erinnerte. d_{15° 0,9270; n_{D20° 1,47642; α_D nicht erkennbar; S. Z. 20; E. Z. 108,3.

Das im Vakuum bei 4 mm destillierte Öl lieferte folgende Fraktionen: 1. 1 g 67 bis 72°, 2. 7,8 g 72 bis 84°, 3. 8,5 g 84 bis 114°, 4. 5,2 g 114 bis 160°, 5. 160 bis 190°.

Die letzte Fraktion und der Destillationsrückstand erstarrten und bestanden hauptsächlich aus Wachs und Paraffinen oder anderen schwach riechenden Pflanzenstoffen. Die Menge an flüchtigen Riechstoffen betrug also nur 22,5 g.

Durch weiteres Fraktionieren der Teile 2, 3 und 4 wurden schließlich 10 g eines ziemlich einheitlich von 82 bis 86° (6 mm) siedenden Öls von höchst charakteristischem und durchdringendem Geruch erhalten. d_{15° 0,9038; n_{D20° 1,47446; α_D — 1° 22′; S. Z. 2,8; V. Z. 71,0.

Das Öl verhielt sich wie ein Aldehyd, färbte fuchsinschweflige Säure, bildete mit Bisulfitlauge eine kristallinische Verbindung und gab mit Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon, vom Smp. 158 bis 159° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}ON_3$ (Mikroanalyse). Demnach hat der Veilchenblätteraldehyd die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$.

Durch Oxydation des Aldehyds mittels Silberoxyds entstand die Säure $C_9H_{14}O_2$, die bei weiterer Oxydation mit Permanganat zu Essigsäure und Oxalsäure abgebaut wurde.

Der Methylester der Säure $C_9H_{14}O_2$ destillierte unter 5 mm Druck von 85 bis 95°, die Hauptmenge bei 88 bis 90°. d_{15° 0,9338; α_D + 0; n_{D20° 1,46191. Der Geruch hat etwas Ähnlichkeit mit dem des Heptylmethylketons.

Bei der Hydrierung des Esters $C_8H_{13} \cdot COOCH_3$ wurde etwas mehr als die für 2 Doppelbindungen oder eine dreifache Bindung berechnete Menge H aufgenommen, woraus folgt, daß

[1]) Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G., 1929, 211.

die Struktur des Veilchenblätteraldehyds die einer offenen Kette sein muß. Als Eigenschaften des hydrierten Esters wurden gefunden: Sdp. 80° (5 mm), $d_{15°}$ 0,8812, $n_{D20°}$ 1,42355, E. Z. 324,8, ber. für $C_{10}H_{20}O_2$ 325,92. Geruch nach Pelargonsäure-methylester. Der zum Vergleich hergestellte Pelargonsäure-methylester hatte: $d_{15°}$ 0,8799, $n_{D20°}$ 1,42135, E. Z. 328,5.

Aus dem hydrierten Ester entstand beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr Nonanamid, das denselben Schmelzpunkt — 98° — besaß wie das aus Pelargonsäure hergestellte Amid. Durch Verseifen des hydrierten Esters wurde Nonansäure $C_9H_{18}O_2$ (Analyse des Silbersalzes) erhalten.

Diese Untersuchung hat ergeben, daß der Hauptbestandteil des Veilchenblätteröls ein Aldehyd $C_9H_{14}O$ ist, der eine offene unverzweigte Kette mit wahrscheinlich 2 Doppelbindungen in nicht konjugierter Stellung enthält.

Von dem von Th. Curtius und H. Franzen[1]) in verschiedenen Blättern aufgefundenen α,β-Hexylenaldehyd können in den Veilchenblättern, wenn überhaupt, nur ganz kleine Mengen vorhanden sein.

VEILCHENWURZELNÖL.

Aus etwa 6 Jahre alten Wurzeln von *Viola odorata* L. gewannen Schimmel & Co.[2]) durch Ausziehen mit Petroläther und Destillation des Petrolätherextrakts mit Wasserdampf 0,038 % eines olivgelben Öls von nachstehenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9461, $\alpha_D + 26°$, $n_{D20°}$ 1,50073, S. Z. 1,1, E. Z. 22,4. Mit 80 %igem Alkohol wurde keine klare Lösung erhalten, dagegen war das Öl mit 90 %igem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar. Der Geruch war verhältnismäßig schwach und erinnerte vielleicht ein wenig an den der Veilchenblätter. Ob der gleichzeitig etwas irisartige Nebengeruch tatsächlich dem Öl eigentümlich ist, muß dahingestellt bleiben, da bei der Gewinnung u. a. ein Apparat benutzt worden war, der sonst zur Irisölfabrikation dient. Für irgendwelche weiteren Untersuchungen reichte die kleine Ölmenge nicht aus.

Das Öl der Wurzeln verdankt nach A. Goris und Ch. Vischniac[3]) seine Entstehung wahrscheinlich einem Gluco-

[1]) Liebigs Annalen **390** (1912), 89; **404** (1914), 93.
[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 109.
[3]) Bull. Roure-Bertrand Fils April **1921**, 3.

sid. Zur Untersuchung wurden 122 kg Veilchenwurzeln, die im März bei Grasse geerntet waren, sterilisiert und dann mit heißem Alkohol unter Zugabe von Calciumcarbonat erschöpfend ausgezogen. Den erhaltenen Auszug extrahierte man mit heißem, wasserhaltigem Essigester und den gewonnenen grünen Extrakt nochmals mit heißem Wasser. Die wäßrige Flüssigkeit enthielt das Glucosid und einen Teil des schon freien Öls, das man durch Ausschütteln mit Äther gewann. Bei Zugabe von gepulverter, mit Alkohol und Äther gewaschener Veilchenwurzel zu der auf einen Liter eingeengten, wäßrigen Flüssigkeit wurde eine sehr geringe Änderung der Drehung und das Auftreten des ätherischen Öls in geringer Menge beobachtet. Dies spricht wohl für die Gegenwart eines Glucosids, ist aber nicht als ein exakter Nachweis anzusehen.

Aus dem in Benzin nicht löslichen Teil des Öls wurde nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge eine geringe Menge Salicylsäure gewonnen. Die Autoren nehmen an, daß wahrscheinlich Methylsalicylat in der Wurzel vorhanden ist.

684. Stiefmütterchenöl.

Frisches blühendes Kraut nebst den Wurzeln von *Viola tricolor* L. gab bei der Destillation nur sehr wenig, nämlich 0,00859% ätherisches Öl, das stark nach Wintergrünöl roch; die kleine zur Verfügung stehende Menge ergab bei der Verseifung Salicylsäure vom Smp. 156° in fast quantitativer Ausbeute, sodaß das Öl fast nur aus Methylsalicylat zu bestehen scheint[1]).

Nach den Untersuchungen von A. Desmoulière[2]) ist das Methylsalicylat nicht als solches in den Stiefmütterchen enthalten, sondern in Form eines Glucosids, das bei Gegenwart von Wasser unter dem Einfluß eines Ferments in Salicylsäuremethylester und Traubenzucker zerfällt. Das jedenfalls mit Gaultherin identische Glucosid konnte nur in amorpher Form erhalten werden.

Aus dem Umstande, daß der Geruch nach Wintergrünöl erst beim Zerreiben des Krautes auftritt, schließt Desmoulière, daß Glucosid und Ferment in verschiedenen Zellen der Pflanze ent-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 58.
[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. 19 (1904), 121.

halten sind und aus diesem Grunde nicht schon vorher aufeinander einwirken können. Es ist wahrscheinlich, daß bei den übrigen Violaceen die gleichen Verhältnisse vorliegen, doch wurde dies von Desmoulière nur noch für das kultivierte Stiefmütterchen bestätigt.

Familie: FLACOURTIACEAE.

685. Öl von Phoberos cochinchinensis.

Phoberos cochinchinensis Lour. (*Scolopia cochinchinensis* Clos) ist nach Roure-Bertrand Fils[1]) ein etwas mehr als 3 m hoher, mit Stacheln besetzter, in Annam vorkommender Baum. Die dortige Zollbehörde bezeichnet diese Pflanze als *Citrus montana.*

100 kg grüne Blätter und Stengel liefern bei der Destillation etwa 90 g (= 0,09 %) ätherisches Öl. Es hat die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9042, $\alpha_D + 3°2'$, S. Z. 2,5, E. Z. 51,1, E. Z. nach Actlg. 127,9, lösl. in 1/3 Vol. 85 %igen Alkohols, die Lösung zeigt später Trübung; in jedem Verhältnis löslich in 90 %igem Alkohol. Das Öl erinnert in seinem Geruch an das Portugalöl (süßes Orangenöl).

Familie: TURNERACEAE.

686. Damianablätteröl.

Als Stammpflanze der seit dem Jahre 1875 in Amerika arzneilich gebrauchten Damianablätter[2]) werden mehrere *Turnera*-Arten, besonders *T. diffusa* Willd. und deren var. *aphrodisiaca* Ward genannt. Es kommen jedoch auch Blätter andrer Pflanzen, z. B. die von *Bigelovia veneta* Gray (*Aplopappus discoideus* DC.), als Damianablätter in den Handel. Aus der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials erklärt sich wohl auch die Verschiedenheit der bei den einzelnen Destillationen gewonnenen Öle.

F. W. Pantzer[3]) erhielt im Jahre 1887 0,5 % eines gelben Öls von aromatischem Geruch und warmem, campherartigem, bitterem Geschmack.

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 7.

[2]) Vgl. Damiana (The mexican tea) by J. U. Lloyd, Pharm. Review **22** (1904), 126.

[3]) Americ. Journ. Pharm. **59** (1887), 69.

Schimmel & Co.[1]) gewannen im Jahre 1888 bei einer Destillation 0,9 % eines grünen, zähen, dickflüssigen Öls von kamillenartigem Geruch. Es hatte das spez. Gewicht 0,970 und siedete zwischen 250 und 310°. Die höchstsiedenden Anteile waren blau gefärbt.

Aus einem andern Posten Blätter erhielt dieselbe Firma[2]) im Jahre 1896 1 % Öl von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,943, α_D — 23° 25′, V. Z. 41,8. Beim Stehen in der Kälte machten sich an der Oberfläche kristallinische Ausscheidungen bemerkbar, ähnlich denen, die man beim Beginn des Erstarrens des Rosenöls beobachten kann. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß auch im Damianablätteröl Paraffine enthalten sind.

Familie: CARICACEAE.

687. Öl von Carica papaya.

Die Samen des Melonenbaumes, *Carica papaya* L., liefern bei der Destillation ein ätherisches Öl, das Schwefel und Stickstoff enthält. Die Blüten schmecken nach Kresse; die ebenfalls scharf schmeckenden Wurzeln enthalten, ebenso wie Stamm und Blätter, ein Enzym und ein Senföl abspaltendes Glucosid[3]). Die Samen, die einen stechenden, senfartigen Geruch haben, liefern nach D. Hooper[4]) bei der Destillation mit Wasser eine Allylverbindung.

Familie: CACTACEAE.

688. Opuntiaöl.

W. M. Sinclair[5]) gewinnt nach einem amerikanischen Patent Aldehyde, ätherisches Öl und organische Säuren aus Kaktusgewächsen, indem er Kakteen der Gattung *Opuntia* (Blutfeigen oder indianische Feigen) in fein zerkleinertem Zustande ohne Zusatz von Wasser, zweckmäßig in gläsernen oder eisernen Gefäßen oder solchen aus Buchsbaumholz, bei 20 bis 35° während fünf Tagen der Gärung unterwirft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird der Brei

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 44.
[2]) Ebenda April 1897, 13.
[3]) L. Guignard, Journ. de Pharm. et Chim. V. 29 (1894), 412. — C. Hartwich, Apotheker-Ztg. 17 (1902), 340.
[4]) Pharmaceutical Journ. 91 (1913), 369.
[5]) Am. Patent 1 569 339 vom 25. II. 1925; Chem. Zentralbl. 1926, II. 661.

mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann vorsichtig bei 125° destilliert. Die hierbei übergehenden Dämpfe von Acetaldehyd und Wasser werden kondensiert und bei möglichst tiefer Temperatur (15°) gesammelt, wobei sich der Aldehyd polymerisiert. Wenn kein Aldehyd mehr übergeht, unterbricht man die Destillation und destilliert hierauf den Rückstand von neuem. Aus dem Destillat scheidet man ätherisches Öl, aus dem Rückstand festen polymeren Acetaldehyd, Weinsäure und Gallussäure ab.

Familie: THYMELACEAE.

689. Aquilariaholzöl.

Ein von einer *Aquilaria*-Art, wahrscheinlich von *A. malaccensis* Lam. abstammendes Aloeholz ist auf Java als Riechholz in Gebrauch[1]). Es ist weiß, auffallend weich und leicht, im verharzten Zustand aber hart und schwer wie Gonystilusholz[2]).

Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen geringe Mengen eines farblosen Öls von schwachem, an Gonystilol[2]) erinnerndem Geruch über; es schieden sich aus ihm einzelne Kristalle aus, die sich nach Reinigung des Öls auch durch Impfen mit Gonystilol nicht vermehrten und daher eine andre Zusammensetzung haben wie dieses.

690. Agaröl.

Mit dem Namen „Agaröl“ bezeichnet R. N. De[3]) ein Produkt, das man in der Gegend von Sylhet (Assam) aus Agar (Adlerholz, Agal-wood, Aloe-wood oder Eagle-wood, sanskritisch: *Aguru*)[4]), einer besonderen, hin und wieder im Kernholz der Thymelaeacee *Aquilaria agallocha* Roxb. vorkommenden Holzart, durch Wasserdestillation gewinnt. Über die Bedingungen, unter denen sich Agar bildet, weiß man bis jetzt sehr wenig. Auch sieht man es den Bäumen äußerlich nicht an, ob sie Agar enthalten oder nicht. So werden von den Eingeborenen oft *Aquilaria*-Arten unnütz gefällt, die vielleicht später noch in ihrem Holzgewebe Agar gebildet hätten. Man unterscheidet nach De zwei Sorten: wirklichen (real) Agar und „*Dhum*“-Agar.

Wirklicher Agar ist hart und braun und wird selten, wenn überhaupt, zur Destillation, dagegen von den Parsen und Arabern gern bei religiösen Zeremonien zum Räuchern verwendet. *Dhum*-Agar ist weich, gelb bis weiß und dient gewöhnlich zur Ölgewinnung. Zu dem Zwecke weicht man zunächst

---

[1]) W. G. Boorsma, Bull. dép. de l'agricult. aux Indes Néerlandaises **1907**, No. 7, S. 1.

[2]) Vgl. S. 218.

[3]) Perfum. Record 18 (1927), 139.

[4]) Vgl. Bd. II, S. 793.

1 bis 8 Zoll lange Späne zwei Tage lang in Wasser ein, dann werden sie mit einem runden Messer (billhook) weiter zerkleinert und schließlich zu Pulver zerstampft. Dieses *Dhum*-Pulver gibt man hierauf in einen runden, mit einem Deckel versehenen Kupferkessel, dessen Durchmesser 30 Zoll beträgt. Mitten durch den Deckel führt ein verzinktes Rohr, das in einem flaschenförmigen Kühler mit einem Durchmesser von etwa 1 Zoll endet. Der Kühler steht in einem irdenen Topf und letzterer wiederum in einer kleinen, mit Wasser gefüllten Grube. Gewöhnlich verwendet man 10 *Seers* (= 9,330 kg) trockenes *Dhum*-Holz für eine Destillation. Vorher werden die Wände der Destillationsblase mit einer 6 Zoll dicken Tonschicht verkleidet, ebenso alle Verbindungsstellen des Destillationsapparates mit Ton und Mehl verklebt. Die bis zu $^3/_4$ ihres Volumens mit Wasser und dem Destillationsmaterial gefüllte Blase erhitzt man 6 bis 12 Tage lang über freiem Feuer in der Weise, daß täglich von 8 Uhr früh bis nachmittags 5 Uhr Destillat übergeht. Während der Destillation wird das nach und nach in die Grube einsickernde Kühlwasser 10- bis 15mal täglich erneuert. Nach beendeter Destillation kratzt man das Öl[1]) von den Wänden des Kühlers ab, läßt es dann eine Woche stehen, wobei sich noch Wasser und andere schwerere Bestandteile absetzen. Bei einer Destillation gewinnt man 6 bis 20 Tola[2]), also 0,75 bis 2,5 % Öl, das im Lande mit 2,5 bis 3,5 Rs. pro Tola verkauft wird. Obwohl das Destillationsverfahren sehr mangelhaft ist, halten die Eingeborenen aus Pietät immer noch an der alten Methode ihrer Vorfahren fest.

Familie: LYTHRACEAE.

691. Hennaöl.

Die Blüten des im Orient zum Färben benutzten Hennastrauches, *Lawsonia inermis* L., enthalten nach E. M. Holmes[3]) ein ätherisches Öl, das genau wie Teerose riechen soll.

Ein aus den Blüten hergestelltes Parfüm wird „*Mehndi*“ genannt.[4])

692. Rosenholzöl, brasilianisches.

Aus brasilianischem Rosenholz erhielten Schimmel & Co.[5]) bei einer Probedestillation 0,667 % eines gelben Öls von schwach aromatischem Geruch. $d_{15°}$ 0,9120; $\alpha_D + 6° 20'$; $n_{D20°}$ 1,47975; S. Z. 0,9; E. Z. 0; E. Z. nach Acetylierung 131,6 = 40,2 % Gesamt-

[1]) Demnach ist das Öl, über dessen Beschaffenheit nichts gesagt wird, anscheinend bei gewöhnlicher Temperatur fest oder salbenartig.

[2]) 1 Tola = 11,66 g.

[3]) Pharmaceutical Journ. III. **10** (1880), 635.

[4]) Tropenpflanzer **20** (1917), 289.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 69.

alkohol, berechnet auf $C_{10}H_{18}O$, löslich in 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols mit ganz geringer Opalescenz. Leider standen nur wenige Gramme Öl zur Verfügung, so daß über dessen Zusammensetzung nichts Näheres ermittelt werden konnte, doch dürfte Geraniol darin enthalten sein, da das acetylierte Öl deutlich nach Geranylacetat roch.

Als Stammpflanze kommt wahrscheinlich *Physocalymma scaberrimum* Pohl in Frage. Dieser bis zu 10 m hohe Baum findet sich in Brasilien und Ostperu. Das Holz ist rosafarben und wird deswegen im Handel als brasilianisches Rosenholz *(Pao de Rosa)* oder Tulpenholz bezeichnet; es wird von Kunsttischlern und Drechslern sehr geschätzt[1]).

693. Öl von Lythrum salicaria.

Wird die Droge von *Lythrum salicaria* L. (Wurzel und Kraut?) destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen ein gelbliches Öl von aromatischem Geruch über, aus dem sich bei 23° ein flockiger Niederschlag abscheidet.[2])

Familie: MYRTACEAE.

694. Myrtenöl.

Oleum Myrti. — Essence de Myrte. — Oil of Myrtle.

Herkunft. Die in den felsigen Gebirgsgegenden der Mittelmeerländer, besonders Spaniens, Italiens und Südfrankreichs, sehr verbreitete Myrte, *Myrtus communis* L., ist durch wohlriechende Blüten und Blätter ausgezeichnet. Zur Gewinnung des ätherischen Öls[3]) dienen nur die Blätter, die eine Ausbeute von 0,1 bis 0,5 % geben. Das Myrtenöl des Handels ist meist französischen oder spanischen Ursprungs, neuerdings kommt aber auch Öl andrer Herkunft in den Verkehr. Besonders geschätzt wird das corsicanische Öl.

Eigenschaften. Myrtenöl ist eine gelbe bis grünliche[4]) Flüssigkeit von angenehmem und erfrischendem Wohlgeruch. Die etwas

[1]) Warburg, Die Pflanzenwelt. Bd. III. S. 11.

[2]) A. Böhning, Farmaz. Journ. **42** (1903), 845; Chem.-Ztg. Rep. **27** (1903), 205.

[3]) Die frischen Früchte enthalten nach M. Raybaud (Journ. de Pharm. II. **20** [1834], 463; Pharm. Centralbl. **1834**, II. 932) ebenfalls ätherisches Öl.

[4]) Die grüne Farbe wird nach Vodret (Anm. 3 auf S. 260) durch Chlorophyll bedingt.

voneinander abweichenden Eigenschaften der einzelnen Sorten sind in nachfolgender Tabelle[1]) zusammengestellt.

Öl aus	d_{15°	α_D	n_{D20°	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Löslich
Spanien	0,913 bis 0,929	+21 bis +26°15′	1,466 bis 1,470	bis 2,7	63 bis 92	85 bis 117	in 1 bis 2, selten bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols.
Frankreich	0,890 bis 0,904	+15 bis +25°	1,464 bis 1,468	bis 1,8	19 bis 47	38 bis 70	in 0,5 Vol. 90%igen Alkohols, die meisten schon in 5 bis 10 Vol. 80%igen Alkohols.
Corsica	0,883 bis 0,887	+22 bis +27°	1,464 bis 1,470	bis 1,7	13 bis 25	30 bis 38	in 1, manchmal erst in 2,5 Vol. 90%igen Alk., nicht löslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols.
Syrien	0,893 bis 0,922	+11 bis +26°	1,463 bis 1,468	bis 5	18 bis 31	54 bis 78	in 1, manchmal erst in 5 Vol. 80 %igen Alkohols.
Kleinasien	0,913	+10°42′	1,467	1,5	39,4	94,9	in 0,9 Vol. u. m. 80%igen Alk.
Algerien	0,881 bis 0,894	+23°20′ bis +27°30′	1,464 bis 1,468	0,3 bis 1,1	17 bis 26	39,2 bis 57	in 0,5, manchmal erst in 2,5 Vol. u. m. 90%igen Alk.
Dalmatien	0,925	+13°20′	1,466	1,0	134,8	186,7	in 3,2 Vol. 70%igen Alkohols.
Cypern[2])	0,917 bis 0,930	+8 bis +8°14′	1,463	0,3	21 bis 25	61,5 bis 64	in 1 Vol. 80%igen und 5 Vol. 70 %igen Alkohols.
Sardinien[3])	0,886 bis 0,896	+18 bis +21°	1,465 bis 1,470	0,4 bis 1,36	18,7 bis 23	32 bis 53	in 9 bis 11 Vol. 80 %igen Alkohols.
Sizilien[4])	0,905 bis 0,926	+19 bis +30°	1,466 bis 1,468	bis 2,4	84 bis 134	116 bis 155	

Zusammensetzung. Die von 158 bis 160° siedende Fraktion besteht aus einem rechtsdrehenden Terpen $C_{10}H_{16}$ ($[\alpha] + 36,8°$), dessen chemisches Verhalten auf Pinen[5]) hinwies. Daß hier wirklich α-Pinen vorliegt, wurde durch die Darstellung des Pinennitrosochlorids[6]) bewiesen. Eine Fraktion von derselben

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 80; April **1909**, 69; April **1910**, 77; Oktober **1911**, 63; April **1912**, 90.

[2]) Vgl. Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 433.

[3]) Vgl. Vodret, Annali di Chim. applic. **18** (1928), 421.

[4]) Pellini u. Morani, ebenda **7** (1923), 97.

[5]) Das „Myrten" Gladstones, Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 u. **25** (1872), 1.

[6]) Jahns, Arch. der Pharm. **227** (1889), 174.

Siedetemperatur ($\alpha_D + 36°$) ist von Schimmel & Co.[1]) in bekannter Weise (Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure) auf Camphen hin untersucht worden. Die erhaltenen, mehrfach aus Petroläther umkristallisierten Kristalle schmolzen in einem Falle bei 203 bis 204°, in einem andern bei 205°. Höher konnte der Schmelzpunkt in beiden Fällen nicht gebracht werden. Sowohl dieser Umstand als auch das ganz borneolartige Aussehen des erhaltenen Produktes sprachen dafür, daß kein reines Isoborneol, sondern ein Gemisch von Borneol und Isoborneol vorlag. Die Behandlung des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme ergab kein positives Resultat und ließ ebenfalls auf ein Gemenge schließen. Es läßt sich daher nur sagen, daß in dem Vorlauf des Myrtenöls neben Pinen noch ein Kohlenwasserstoff vorhanden ist, der sich ähnlich wie Camphen verhält, wobei die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß ein dritter Kohlenwasserstoff beigemengt ist, der die Bildung von Borneol bei der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure veranlassen kann.

Das um 176° siedende Öl enthält Cineol. Beim Einleiten von Chlor-[2]) oder Bromwasserstoff[3]) entstehen die charakteristischen Additionsprodukte, durch deren Zerlegung mit Wasser das Cineol leicht rein erhalten werden kann.

Die bei 180° gewonnene Fraktion besteht aus Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125°).

In den höher siedenden Teilen haben H. v. Soden und Fr. Elze[4]) einen neuen Alkohol der Formel $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden, den sie Myrtenol benannt haben. Der Alkohol, der sich in dem Öl hauptsächlich als Essigester vorfindet, wurde durch Verseifung der Esterfraktion mit alkoholischem Kali erhalten. Durch Überführung in den bei 116° schmelzenden sauren Phthalsäureester konnte das Myrtenol von beigemengten andern Alkoholen, z. B. Geraniol und Nerol[5]), getrennt werden. Aus dem Phthalsäureester erhält man das Myrtenol als ein dickflüssiges, farbloses Öl von Myrtengeruch. Sdp. 220 bis 221° (751 mm); 79,5 bis 80° (3,5 mm); $d_{15°}$ 0,985; $\alpha_D + 49° 25'$. Es

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 81.
[2]) Jahns, *loc. cit.*
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 29.
[4]) Chem.-Ztg. **29** (1905), 1031.
[5]) Elze, Chem.-Ztg. **34** (1910), 857.

läßt sich quantitativ acetylieren. Seine Konstitution (siehe Bd. I, S. 475) ist von F. W. Semmler und K. Bartelt[1]) aufgeklärt worden.

Pellini und Morani[2]) fanden im sizilianischen Öl etwa 20 % Myrtenol, das die Hälfte der vorhandenen Gesamtalkohole ausmachte. Ferner wurden von ihnen 1,8 % Aldehyde nach der Sulfitmethode von Burgess nachgewiesen.

Myrtenöl wurde früher viel zur Darstellung von „Myrtol", wie die von 160 bis 180° siedende Fraktion bezeichnet wird, verwendet. Die dem Myrtol nachgerühmte antizymotische und desodorierende Wirkung[3]) dürfte zum Teil auf Cineol, zum Teil auf Pinen zurückzuführen sein.

695. Öl von Myrtus pseudocaryophyllus.

Die Blätter von *Myrtus pseudocaryophyllus* Gomez (*Pseudocaryophyllus sericeus* Bg.) enthalten etwa 0,7 % eines nelkenartig riechenden Öls. $d_{16°}$ 0,9487[4]).

696. Guajavenblätteröl.

Der Guajavenbaum (*Psidium guayava* Raddi) ist im tropischen Amerika heimisch und trägt fleischige Beerenfrüchte, die roh und eingemacht gegessen werden. Die Blätter („*Djamboe*"-Blätter) sollen gekaut gegen Zahnschmerzen helfen und nach Altan[5]) 0,36 %, nach Th. Peckolt[6]) 0,09 % ätherisches Öl geben vom spez. Gewicht $d_{15°}$ 1,069 und dem Siedepunkt etwa 237°.

Aus Santiago de Cuba erhielten Schimmel & Co.[7]) ein Guajavenblätteröl, das in einer Ausbeute von 0,2 % gewonnen worden war. Es war citronengelb, der Geruch schwach aromatisch. $d_{15°}$ 0,9157; α_D —10° 5′; $n_{D20°}$ 1,49638; S. Z. 2,0; E. Z. 6,4; löslich in etwa 10 Volumen 90 %igen Alkohols.

---

1) Berl. Berichte **40** (1907), 1363.
2) *Loc. cit.*
3) Bräutigam u. Nowack, Pharm. Ztg. **35** (1890), 224.
4) Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 355.
5) L'Union Pharmaceutique **1904**, 494; Chemist and Druggist **66** (1905), 14.
6) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 346.
7) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 124.

697. Pimentöl.

Oleum Amomi seu Pimentae. — Essence de Piment. — Oil of Pimento.

Herkunft und Gewinnung. Der in Westindien einheimische, immergrüne Strauch *Pimenta officinalis* Lindl. wächst auf kalkhaltigem Boden in der Nähe der Küste auf Cuba, Haiti, San Domingo, Trinidad, Antigua und besonders auf Jamaica, ferner in Zentral-Amerika, Mexiko, Costa Rica und Venezuela.

Zur Gewinnung[1]) des als Gewürz beliebten Piments oder Nelkenpfeffers („Allspice" der Amerikaner) werden die unreifen Beeren gesammelt und an der Sonne getrocknet. Bei einer Durchschnittsernte werden etwa 60000 Ballen[2]) dieser Droge gewonnen. Die reifen Früchte enthalten ein süßes Mus, sind aber fast geruchlos und deshalb für den Handel ohne Wert.

Der Piment liefert bei der Destillation, die anfangs von einer starken Ammoniakentwicklung begleitet ist, 3 bis 4,5 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Pimentöl ist gelb bis bräunlich gefärbt und hat einen angenehm gewürzhaften, dem Nelkenöl ähnlichen, aber doch deutlich davon verschiedenen Geruch und einen stechenden, scharfen Geschmack. d_{15° 1,024 bis 1,055; α_D —0° 32′ bis —5°; n_{D20° 1,525 bis 1,536; löslich in 1 bis 2 Vol. 70%igen Alkohols und mehr, vereinzelt in der Verdünnung Opalescenz bis Trübung zeigend. Phenolgehalt, mit 3%iger Natronlauge bestimmt, 65 bis 89 %.

Zusammensetzung. Schon die Versuche Bonastres[3]), der die Alkalisalze des sauren Bestandteils des Pimentöls darstellte, wiesen darauf hin, daß die Ähnlichkeit dieses Öls mit Nelkenöl durch das beiden gemeinsame Eugenol verursacht werde. Den Beweis für die Identität beider Phenole brachte C. Oeser[4]), der durch Kalilauge das Eugenol aus dem Öl abschied und analysierte. Die später dargestellte Benzoylverbindung hatte den Schmelzpunkt 69 bis 70°, also den des Benzoyleugenols[5]).

---

[1]) J. C. Sawer, Odorographia. London 1894. Bd. II, S. 51.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 78.

[3]) Journ. de Pharm. **13** (1827), 466. Vgl. auch ebenda **11** (1825), 187; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **11**, I (1825), 127.

[4]) Liebigs Annalen **131** (1864), 277.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 79.

Die nicht sauren Anteile des Öls sind von Schimmel & Co.[1]) untersucht worden, die das nicht an Natronlauge gebundene Öl im Vakuum fraktionierten.

Cineol. Die niedrigst siedenden Anteile (Sdp. 40 bis 50° bei 5 mm) wiesen einen ausgesprochenen Geruch nach Cineol auf. Nachdem durch Behandeln mit 3%iger Permanganatlösung etwa vorhandene Terpene und andre leicht oxydierbare Substanzen zerstört waren, wurde das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf abgeblasen und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Zwischen 170 und 180° ging eine kleine Menge über, die nach O. Wallach und E. Gildemeister[2]) mit Permanganat zur Cineolsäure vom Smp. 202 bis 203° oxydiert wurde. Ein weiterer Nachweis für Cineol wurde durch die Jodolverbindung vom Smp. 112° geführt.

l-α-Phellandren. Die etwas höher siedenden Anteile (α_D — 36°36′) gaben die Phellandrenreaktion mit salpetriger Säure (Nitrit, Smp. 119 bis 120°). Da das Nitrit rechts drehte ($[\alpha]_D$ in 10%iger Chloroformlösung + 95°), so liegt l-Phellandren vor.

Caryophyllen. Die bei 120 bis 125° (6 mm) siedende Fraktion gab, mit Schwefelsäure-Eisessig nach dem Bertram-Walbaumschen Verfahren behandelt, in guter Ausbeute den bei 97° schmelzenden Caryophyllenalkohol, der durch sein bei 136 bis 137° schmelzendes Phenylurethan charakterisiert wurde. Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkristallisierten Caryophyllennitrosats wurde bei 159° gefunden, der des Nitrolpiperidins bei 146 bis 147°.

Eugenolmethyläther. Das hohe spez. Gewicht ($d_{15°}$ 0,941) der bei 120 bis 125° (6 mm) siedenden Fraktion ließ auf die Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Verbindung neben Caryophyllen schließen. Eine Zeiselsche Methoxylbestimmung hatte ein positives Ergebnis, und durch Oxydation einer bei 248 bis 260° siedenden Fraktion mit Kaliumpermanganat wurde die bei 179 bis 180° schmelzende Veratrumsäure erhalten und damit die Anwesenheit von Eugenolmethyläther bewiesen.

Palmitinsäure. Der Destillationsrückstand der alkalilöslichen Bestandteile erstarrte nach kurzer Zeit kristallinisch. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol wurden feine

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 79.

[2]) Liebigs Annalen 246 (1888), 268.

Nädelchen erhalten, die sich durch den Schmelzpunkt von 60° und die Analyse des Silbersalzes als Palmitinsäure zu erkennen gaben.

Die Anwesenheit geringer Mengen Terpenalkohole ist wahrscheinlich, doch wurde bisher kein chemischer Nachweis für sie gebracht.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich auf einige quantitative Bestimmungen eines normalen, selbst destillierten Pimentöls von folgenden physikalischen Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,044, α_D — 4° 30′. Der Eugenolgehalt wurde mit 3 %iger Natronlauge und nach dem Verfahren von Verley und Bölsing (s. Bd. I, S. 756) ermittelt; nach der ersten Methode wurden 78 % Eugenol, nach der zweiten 72,8 bzw. 72,9 % gefunden. Eine nach Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung des von Phenolen befreiten Öls hatte folgendes Ergebnis: 1,527 g Substanz lieferten 1,9613 g AgI. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 43,6 % Methyleugenol des phenolfreien Öls = 9,6 % des Gesamtöls.

698. Pimentblätteröl.

Herkunft und Gewinnung[1]. Durch Destillation der trocknen Blätter des Pimentstrauchs, *Pimenta officinalis* Lindl., erhält man 0,7 bis 2,9 %, aus frischen 0,35 bis 1,25 % eines hauptsächlich aus Eugenol bestehenden Öls, das seit mehreren Jahren auf Jamaica in größeren Mengen hergestellt wird. Dort befinden sich in verschiedenen Gegenden 3 Destillationsanlagen, die das Öl erzeugen und gut absetzen. Es dient zur Eugenol- bzw. Vanillingewinnung. Selbst bei niedrigen Eugenolpreisen soll sich die Destillation des Öls noch lohnen[2].

Eigenschaften. $d_{15°}$ 1,026 bis 1,065; α_D inaktiv bis — 5° 30′; $n_{D20°}$ 1,530 bis 1,540; Eugenolgehalt 65 bis 96 %; löslich in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Ein aus Mexiko stammendes Pimentblätteröl war vielleicht kein Gesamtdestillat, sondern größtenteils nur Leichtöl: $d_{15°}$ 0,9653, α_D + 0, $n_{D20°}$ 1,51193, Eugenolgehalt 55 %, löslich in 0,5 Volumen

[1] Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 438; **17** (1919), 297; **21** (1923), 499. — Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 38; **1923**, 64; **1927**, 86. — Campbell, Perfum. Record **13** (1922), 389; **14** (1923), 338.

[2] Chemist and Druggist **107** (1927), 685.

und mehr 80 %igen Alkohols mit geringer Opalescenz, die von 1,5 Volumen ab stärker wird. Der Geruch war etwas bayölartig.

Zusammensetzung. Ein aus Jamaica stammendes Pimentblätteröl hatte nach einer Untersuchung von M. Kemp[1]) folgende Zusammensetzung: Gesamteugenol 96,6 %, freies Eugenol 95,5 % (Bestimmung nach Thoms, Arch. der Pharm. **241** [1905], 592); im Rest waren vor allem Caryophyllen (Sdp. 132 bis 138° [17 mm]; blaues Nitrosit, Smp. 112°; Nitrosat, Smp. 159°), ferner eine feste ungesättigte Säure $C_{13}H_{14}O_4$ (Smp. 78°), eine flüssige ungesättigte, zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ und eine ganz geringe Menge von Aldehyd oder Keton (Probe mit fuchsinschwefligsaurem Natrium positiv) enthalten.

699. Öl aus wildem Piment.

Auf dem kalkhaltigen Boden von Upper Clarendon und in den Dry Harbour-Gebirgen Jamaicas gedeiht in 2000 bis 2500 Fuß Höhe sogenannter „Wild pimento", eine neue Art, *Amomis (Pimenta) jamaicensis* Britton et Hill, die bis 40 Fuß hoch wird, und deren Stamm einen Durchmesser von 1 Fuß erreicht. Aus den Blättern dieser Myrtacee wurde ein hellgelbes, wohlriechendes Öl destilliert[2]), das im Geruch dem Öl von *Lavandula spica* DC. ähnelte. 100 lbs. Blätter gaben 202 ccm Öl mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8895, $\alpha_{D22°}$ — 6°, S. Z. 2,4, E. Z. 4,2, E. Z. nach Actlg. 129,4, löslich in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols bei 15°, mit 6 Vol. trat Trübung ein.

Es ist von O. D. Roberts[3]) untersucht worden. Nach Entfernung der freien Säuren (0,2 % Capron- und Essigsäure [Silbersalz]), eines Aldehyds (0,1 %), eines Phenols (0,1 %, kein Eugenol) behandelte der Autor das Öl mit alkoholischer Kalilauge und destillierte das durch Ausschütteln mit Äther wiedergewonnene Produkt bei 14 mm Druck in 4 Fraktionen: Fraktion 1 enthielt Cineol (Resorcin-Methode und Jodolverbindung), α-Phellandren (Nitrit, Smp. 112 bis 113°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°). Der Hauptteil von Fraktion 2 war identisch

[1]) Arch. der Pharm. **263** (1925), 12.
[2]) Bull. Imp. Inst. **17** (1919), 297.
[3]) Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), T. 95.

mit l-Linalool (Oxydation zu Citral; α-Citryl-β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 200°). In Fraktion 4 wurde Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 80 bis 81°) nachgewiesen. Der über 235° siedende Rückstand wurde mehrere Wochen lang mit Natrium auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck erhitzt. Nach dieser Behandlung konnte ein farbloses, leicht balsamisch riechendes Öl, Sdp. 245 bis 290° (unkorr.), $d_{15°}$ 0,9320 (Sesquiterpen), bei 15 mm Druck abdestilliert werden, das noch langsam mit Natrium reagierte.

Die Zusammensetzung des Öls aus dem wilden Piment ist ungefähr folgende: 17 % Terpene (α-Phellandren und Dipenten), 15 % Cineol, 38,3 % Alkohole (hauptsächlich l-Linalool, wenig Geraniol), 1,5 % Ester (Linalylacetat), je 0,1 % Phenol und Aldehyd, 0,2 % Essig- und Capronsäure und 27,8 % eines sesquiterpenhaltigen Rückstandes.

700. Bayöl.

Oleum Myrciae. — Essence de Bay. — Oil of Bay.

Herkunft. Da die zahlreichen Spezies der Gattungen *Pimenta* und *Myrcia* sehr variabel und einander sehr ähnlich sind und beim Sammeln die kleinen botanischen Unterschiede nicht beachtet werden, so kommt es, daß die Bayblätter des Handels nicht immer von ein und derselben Pflanze herrühren[1]), vielmehr Mischungen von Blättern mehrerer Arten sind. Nach E. M. Holmes[2]) ist die Stammpflanze der echten Bayblätter *Pimenta acris* Wight (*Eugenia acris* Wight et Arnott) und nicht *Myrcia acris* DC., wie von andern Botanikern angenommen wird.

Der Baybaum ist auf den westindischen Inseln heimisch und gedeiht besonders auf Dominica, das die besten Blätter liefert, ferner auf St. John, Barbuda, Montserrat, Saba, Antigua, Barbados, Guadeloupe und Portorico, aber nicht auf St. Thomas, dem Hauptplatz für die Bayrumgewinnung.

Wenn die Sträucher 5 Jahre alt sind, können die Blätter zum ersten Mal gepflückt werden, und zwar in den trocknen Monaten Februar, März und April. Ein 10 Jahre alter Baum liefert jährlich 60 bis 100 lbs. Blätter.

---

[1]) J. C. Sawer, Odorographia. London 1894. Bd. II, S. 56.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **21** (1891), 837.

In Montserrat mit dem Baystrauch angestellte Anbauversuche haben einen ziemlich guten Erfolg gehabt[1]. Auf je einem acre (40,47 a) waren im Jahre 1908 850 einjährige Sämlinge angepflanzt worden; die Pflanzweite betrug 6 Fuß, während die einzelnen Reihen 9 Fuß voneinander entfernt waren. Als Zwischenkultur hatte man Baumwolle gewählt. Die erste Blätterernte fand im Juni 1911 statt, die Sträucher waren 6 Fuß hoch. Die Blätterausbeute, die sehr schnell zunimmt, betrug auf einer Versuchspflanzung in einem andern Teil der Insel 1905 2660, im Jahre 1910 8844 lbs., 1921 12473 lbs. und 1923 12214 lbs.

Auch in Kamerun gedeiht der Baystrauch gut; ein vom Botanischen Garten in Viktoria der Firma Schimmel & Co.[2] zur Begutachtung eingesandtes, dort destilliertes Öl war dem westindischen völlig ebenbürtig. (Vgl. unter Eigenschaften.)

Neben dem echten Baybaum kommt auf den meisten der vorher genannten westindischen Inseln, aber auch auf Tortola und Trinidad[3] eine Abart[4] vor, *Pimenta acris* var. *citrifolia* (*Myrcia pimentoides* DC.; *Pimenta citrifolia* Kosteletzky), die wegen des citronenartigen Geruchs ihrer Blätter „Lemoncilla“ „Bois d'Inde citron“ oder „False Bay“ genannt wird, und deren Blätter auch als „Citronella leaves“ bezeichnet werden. Das daraus gewonnene Öl enthält große Mengen Citral und kann als Bayöl nicht verwendet werden.

Bei einer Prüfung der Versuchspflanzung auf der Insel Tortola stellte es sich heraus, daß 35 % der Sämlinge der citronenartig riechenden Abart angehörten[5].

Außerdem ist noch eine andere, „Bois d'Inde Anise“ genannte Varietät[6] bekannt, die gleichfalls ein minderwertiges Öl enthält. Material dieser Pflanzen ist im Londoner Kew Garten genau untersucht worden, wobei es aber nicht gelungen ist, morphologische Merkmale aufzufinden, die ihre Unterscheidung ermöglichen.

---

[1] Report of the Botanic Station, Montserrat 1910—1911, S. 16; Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 147. Vgl. auch Perfum. Record **7** (1916), 34; **10** (1919), 213; **11** (1920), 121. — Chemist and Druggist **95** (1921), 350.

[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 13.

[3] Ebenda Oktober **1896**, 77.

[4] Fr. Watts u. H. A. Tempany, West Indian Bulletin **9** (1908), 275; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 20; Oktober **1909**, 19. — W. C. Fishlock, West Indian Bulletin **12** (1912), 513; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 24.

[5] Perfum. Record **7** (1916), 303.

[6] Kew Bulletin; Chemist and Druggist **90** (1918), 728.

Das Auftreten von physiologisch verschiedenen Formen, die sich morphologisch durch nichts voneinander unterscheiden, ist allerdings auch bei anderen aromatischen Pflanzen, wie dem Campherbaum und gewissen *Cymbopogon*-Arten, beobachtet worden.

Über die Bestandteile des anisartig riechenden Öls siehe unter „Zusammensetzung".

Als Beimischung sind bei Bayblättern die Blätter von *Myrcia coriacea* DC. beobachtet worden. Außerdem werden die Blätter von *Canella alba,* auf Antigua „False" oder „Bastard Cinnamon" genannt, mit den Bayblättern verwechselt[1]).

Gewinnung. Obwohl, wie bereits erwähnt, der Baystrauch nicht auf St. Thomas wächst, war diese Insel eine Zeitlang doch der Hauptproduktionsort Westindiens für Bayöl und Bayrum. Die zur Destillation gebrauchten Blätter kamen besonders von Portorico, St. John und Dominica. Zur Ölgewinnung wurden auf St. Thomas nicht nur die Blätter, sondern auch die jungen Zweigspitzen verwendet. Man destillierte aus kupfernen, etwa 400 lbs. grüner Blätter fassenden Blasen von etwa 200 Gallonen (rund 900 Liter) Inhalt. Die Blase wurde mit Wasser unter Zusatz von 35 lbs. Kochsalz gefüllt, oder das Wasser wurde mit einem Drittel Seewasser vermischt. Die Ölausbeute wechselt mit der Jahreszeit und dem Standort der Sträucher. Im Durchschnitt liefern 130 bis 140 lbs. grüner Blätter eine Flasche (= $^1/_6$ Gallone = 0,76 Liter) Öl, was einer Ausbeute von etwa 1,2 bis 1,3 % entspricht.

Bei der Destillation scheidet sich ein Teil des Öls in der Vorlage an der Oberfläche ab, ein andrer sinkt zu Boden. Beide müssen später miteinander gemischt werden, wenn man ein normales Öl erhalten will. Dies geschieht aber nicht immer, da häufig Bayöle vorkommen, die teils zu leicht, teils zu schwer sind.

Der oft zu niedrige Phenolgehalt ist vielfach in der zu kurz bemessenen Destillationsdauer zu suchen. Von Robson[2]), der Versuche hierüber im Regierungslaboratorium zu Antigua anstellte,

---

[1]) Siehe Anm. 4, Seite 268.

[2]) West Indian Agricultural News vom 15. Januar 1916; Perfum. Record 7 (1916), 34.

wurden 150 lbs. frische Blätter destilliert und die Fraktionen stündlich aufgefangen und untersucht, wobei sich folgendes ergab:

Öl erhalten nach		Phenolgehalt	Spez. Gewicht
1 Stunde	519 ccm	23 %	0,8669
2 Stunden	126 „	78 %	0,9241
3 „	98 „	89 %	1,0259
4 „	96 „	93 %	1,0381
5 „	69 „	95 %	1,0409
6 „	58 „	96 %	1,0432
7 „	53 „	99 %	1,0434
9 „	38 „	96 %	1,0436

Ein Öl, das durch neunstündige Destillation gewonnen worden war, zeigte die Dichte 0,9742 und enthielt 60 % Phenole.

Die Ausbeute aus trocknen Blättern beträgt 2,5 bis 3,5 %. Früher wurde das Öl hauptsächlich in Europa und Nordamerika aus diesen trocknen Blättern hergestellt. Das jetzt im Handel befindliche Öl ist aber fast ausschließlich an Ort und Stelle aus frischen Blättern gewonnen.

Der Bayrum wird entweder durch Destillieren von Bayblättern mit Rum oder hochprozentigem Spiritus oder durch Mischen von Bayöl mit Rum oder Alkohol gewonnen. Zu diesem Zweck werden in der Kupferblase 400 lbs. grüner oder 200 lbs. getrockneter Blätter mit 65 Gallonen Demerara-Rum vermischt und die Blase mit Wasser aufgefüllt. Das Destillat bildet den echten Bayrum des Handels.

Früher galt der durch Destillieren von Bayblättern mit Rum oder hochprozentigem Alkohol gewonnene Bayrum für besser als das durch Mischen von Bayöl mit Rum oder Alkohol erhaltene Produkt. Nach F. Hardy[1]) ist diese Ansicht nicht berechtigt. Durch Laboratoriumsversuche hat man festgestellt, daß bei der Destillation eines Gemisches von Alkohol und Bayblättern nur ein Teil des leichten Öls mit übergeht, während die schwer siedenden Bestandteile des Bayöls zurückbleiben. Auch das Verfahren, Bayrum durch Destillation von Bayblättern mit fermentierter Melassenmaische oder fermentiertem Zuckerrohrsaft zu gewinnen, lieferte ein Produkt, das zu viel Wasser und zu wenig Öl enthielt und nochmals destilliert werden mußte. Nach Ansicht des Autors erhält man durch sorgfältiges Mischen eines hochgrädigen Bayöls mit Wasser, reinem Alkohol und kleinen Mengen andrer ätherischer Öle einen vollständig einwandfreien Bayrum. Das Produkt ist durch Filtrieren unter Zugabe von Kaolin zu klären und mit Curcuma oder einem Anilinfarbstoff zu färben. Die Herstellung von Bayrum erfolgt auf St. Thomas jetzt fast ausschließlich durch Mischen, wenn auch viele Fabrikanten, die nicht einen einzigen Destillationsapparat haben, ihren Bayrum unter der Bezeichnung „doppelt destilliert" in den Handel bringen.

---

[1]) Perfum. Record 13 (1922), 12.

Für die Bereitung von Bayrum ist das „terpenfreie" und das „terpen- und sesquiterpenfreie" Öl besonders gut geeignet[1]).

Über die Ausfuhr von Bayöl aus den westindischen Inseln gibt es keine zusammenfassenden amtlichen Angaben. Nur von einzelnen Inseln[2]) sind solche bekannt. Sie würden aber über die Produktion keine Auskunft geben, da ein großer Teil des Öls an Ort und Stelle auf Bayrum verarbeitet wird. Der Hauptmarkt für Bayöl sind die Vereinigten Staaten. In New York kommt das Öl in 3 verschiedenen Sorten, und zwar von St. Lucia, Guadeloupe und Portorico in den Handel, die sich durch ihre Eigenschaften (siehe diese) einigermaßen unterscheiden. Die Nachfrage nach Bayöl hat, wie auch aus der in Anm. 2 erwähnten Statistik hervorgeht, in den letzten Jahren stark nachgelassen, da dessen Verwendung zu Haarwässern nicht mehr so beliebt ist wie früher.

Eigenschaften. Bayöl ist eine gelbe, an der Luft bald braun werdende Flüssigkeit von angenehmem, an Nelkenöl erinnerndem Geruch und scharfem, würzigem Geschmack. $d_{15°}$ 0,960 bis 0,985, bei weniger guten Ölen herab bis zu 0,951; α_D links, bis $-2°$, selten bis $-3°$; $n_{D20°}$ 1,506 bis 1,520; Phenolgehalt (Eugenol und Chavicol) 57 bis 66 %, bei minderwertigen Ölen bis herab zu 40 % (mit 3 %iger Lauge bestimmt); frisch destilliertes Öl löst sich meist schon in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols; die Löslichkeit nimmt aber sehr schnell ab, und oft geben die Öle schon nach kurzer Zeit selbst mit 90 %igem Alkohol nur in der Konzentration eine klare Lösung, ein Verhalten, das auf die Polymerisation des im Bayöl enthaltenen Myrcens zurückzuführen ist.

In einer englischen Fachzeitschrift[3]) ist darauf hingewiesen worden, daß der Brauch, Bayöl nach der Höhe des Phenolgehaltes zu verkaufen, nicht einwandfrei und richtig sei. Man habe versuchsweise in Westindien durch fraktionierte Destillation von 100 Teilen Bayöl 30 Volumen eines leichten Öls mit 5 % Phenol und 70 Volumen eines schweren Öls mit 82 % Phenol gewonnen. Das leichte Öl habe ein gutes, dem gewöhnlichen Handelsöl gleichwertiges Aroma und sei sehr gut zur Herstellung von Bayrum geeignet. Oft hätten Bayöle mit geringem Phenolgehalt (40 %) ein vorzügliches Aroma.

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 7.

[2]) Beispielsweise betrug die Ausfuhr aus Montserrat im Jahre 1923 285 Gallonen, 1924 141, 1925 123, 1926 104 und 1927 53 Gallonen (Perfum. Record **20** (1929), 40).

[3]) Perfum. Record **13** (1922), 12.

Hierzu bemerkten Schimmel & Co.[1]: „Es mag wohl richtig sein, daß der Phenolgehalt eines Bayöls allein nicht ausschlaggebend sein darf bei der Beurteilung der Ware, und daß man stets neben dem chemischen Verhalten das Aroma eines Öls zu Rate ziehen muß. Dagegen können wir uns der Auffassung, daß ein leichtes Bayöl mit 5 % Phenol dem üblichen Handelsöl gleichwertig sei, nicht anschließen. Das Öl verdankt seine Beliebtheit und Verbreitung, insbesondere seine Anwendung in Haarwässern, nicht nur seinem Aroma, sondern gerade seiner eigenartigen Zusammensetzung aus Eugenol, Myrcen, Chavicol, Methyleugenol, Methylchavicol, Phellandren und Citral. Fehlen, wie im sogenannten leichten Bayöl, einer oder mehrere dieser Bestandteile, z. B. die medizinisch wirksamen Phenole, so dürfte das Produkt auch nicht mehr die Eigenschaften und Wirkungen eines vollwertigen Bayöls haben und daher den Namen Bayöl nicht verdienen".

Eigenschaften von Ölen besonderer Herkunft.

Herkunft	d_{15°	α_D	n_{D20°	Phenolgehalt
Kamerun[2]	0,9753	—3°	—	64 %
Bermuda[3]	1,0301	—3° 4′	1,53012	61 %
Guadeloupe . . .	0,934[4]	— 2° 46′	—	38 %
„ . . .	0,926[4]	—3° 10′	—	41 %
„ . . .	0,980[4]	—1° 48′	—	—
„ . . .	0,9682	—1° 12′	—	35 %
„ . . .	0,9474	—1° 20′	—	24 %
„ . . .	0,9627	—1° 50′	—	43 %
Montserrat[5] . . .	0,938 bis 0,952	—	—	46,5 bis 54 %
St. Lucia[6]	0,912 „ 0,949	—	—	30 „ 39 %
Guadeloupe[6] . .	0,922 „ 0,938	—	—	43 „ 49 %
Portorico[6]	0,952 „ 0,963	—	—	48 „ 59 %
Fidschi-Inseln[7] .	0,9893	—1°	1,52008	23 %
„ .	0,9605	—2° 10′	1,51182	24 %
Mexiko[8]	0,9658	—1° 50′	1,50891	55 %

Citronenbayöl.

					Citralgehalt
Trinidad[9]	0,882 (25°)	—0° 37′	—	—	65 %
Tortola[10]	0,8937 ($\frac{27^\circ}{16,6^\circ}$)	—0,16°	—	10 %	44 %

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 8.
[2]) Ebenda Oktober **1903**, 13.
[3]) Ebenda April **1904**, 13.
[4]) Ebenda April **1903**, 11.
[5]) Tempany, Perfum. Record **8** (1917), 160.
[6]) Mitteilung von Fritzsche Brothers, New York.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 19.
[8]) Ebenda **1922**, 9.
[9]) Ebenda Oktober **1896**, 77 und April **1909**, 20.
[10]) Watts u. Tempany, West Indian Bulletin **9** (1908), 275; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 20.

Anisbayöl.

	d_{15°	α_D	n_{D20°	Phenolgehalt
Fidschi-Inseln[1] .	0,961	$-1°58'$	—	23 %
Trinidad[2]	0,958	—	—	25 %

Zwei Muster (Leichtöl und Schweröl) vom Government Laboratory for the Leeward Islands, St. John's, Antigua, verhielten sich folgendermaßen[3]:

	d_{15°	α_D	n_{D20°	Phenolgehalt	Löslichkeit
Leichtöl	0,8329	$-7°22'$	1,47544	4 %	nicht löslich in 10 Volumen 90 %ig. Alkohols, löslich in 95 %ig. Alkohol bis 0,5 Volumen, dann Trübung.
Schweröl	1,0571	± 0	1,53939	89 %	löslich in 90 %ig. Alkohol bis 0,5 Vol., dann Trübung.

Zusammensetzung. Die Identität des spezifisch schweren Hauptbestandteils des Öls mit Eugenol scheint zuerst von G. F. H. Markoe[4]) erkannt worden zu sein. Die erste eingehendere Untersuchung des Öls rührt von O. Mittmann[5]) her. Er fand neben Eugenol eine geringe Menge Methyleugenol, was später von andrer Seite bestätigt wurde. Bei der fraktionierten Destillation erhielt er einen kleinen von 160 bis 185° siedenden Anteil, der nach seiner Ansicht aus zwei Terpenen bestand, von denen er das niedrig siedende für Pinen hielt, während er in dem höher siedenden Dipenten vermutete.

Nach einer späteren Untersuchung von F. B. Power und C. Kleber[6]) ist im Bayöl keins dieser beiden Terpene, dahingegen eine ganze Reihe andrer, von Mittmann übersehener Körper enthalten. In dem niedrigst siedenden Destillat (67 bis 68° bei 20 mm) fanden sie einen neuen Kohlenwasserstoff, und zwar den ersten Vertreter der olefinischen Terpene, den sie Myrcen (siehe Bd. I, S. 304) nannten.

Neben Myrcen enthält das Bayöl noch l-Phellandren (Nitrit), andre Terpene dagegen nicht.

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **16** (1918), 244.

[2]) Warneford, Perfum. Record **18** (1927), 343.

[3]) Untersuchung von Schimmel & Co.

[4]) Proceed. Americ. pharm. Ass. **25** (1877), 438; Pharmaceutical Journ. III. **8** (1878), 1005.

[5]) Arch. der Pharm. **227** (1889), 529.

[6]) Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 60.

Die von den Phenolen und Terpenen befreiten Anteile gaben mit Natriumbisulfit eine feste Verbindung, durch deren Zersetzung Citral (Citryl-β-naphthocinchoninsäure) erhalten wurde. Nach Entfernung des Citrals blieb ein anisartig riechendes Öl zurück, das zum Teil aus Methylchavicol bestand. Durch Oxydation wurde es in Anissäure, durch Behandeln mit alkoholischem Kali in Anethol übergeführt. Die höchst siedenden Teile des Öls enthielten Methyleugenol.

Beim Behandeln des durch Alkali aus dem Öl abgeschiedenen Phenols mit Methyljodid erhielten Power und Kleber ein Gemenge von Methyleugenol und Methylchavicol, woraus hervorgeht, daß im Bayöl neben Eugenol auch Chavicol vorhanden ist.

Nach ihrem Mengenverhältnis geordnet, sind die Bestandteile des Bayöls folgende: Eugenol, Myrcen, Chavicol, Methyleugenol, Methylchavicol, Phellandren, Citral.

In den Destillationswässern sind von Schimmel & Co.[1]) Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl aufgefunden worden.

Ein von dem anisartig riechenden Baybaum, Bois d'anise, aus Trinidad stammendes Bayöl untersuchte F. H. S. Warneford[2]). Das schon einige Zeit in einem rostigen Behälter aufbewahrte und darum vor der Untersuchung durch Waschen mit verdünnter Salzsäure gereinigte Öl (d 0,958) enthielt 25 % Phenole und unterschied sich von dem gewöhnlichen Bayöl durch seinen verhältnismäßig geringen Gehalt an Eugenol und seinen höheren Gehalt an Methylchavicol (etwa 15 %; Oxydation zu Homoanissäure, Smp. 85 bis 86°) und an Methyleugenol (etwa 13 %, Oxydation zu Veratrumsäure, Smp. 178 bis 179°). Ferner wurde Myrcen isoliert und durch die physikalischen Konstanten identifiziert.

Ein ähnliches Öl war das auf den Fidschi-Inseln gewonnene, unter „Eigenschaften" beschriebene und vom Imperial Institute[3]) untersuchte Bayöl, das ebenfalls reichliche Mengen Methylchavicol und Eugenol enthielt.

Verfälschung und Prüfung. Die durch ein zu niedriges spezifisches Gewicht von der Norm abweichenden Bayöle sind in vielen Fällen Öle, bei denen die leichten und schweren An-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 12.

[2]) Perfum. Record **18** (1927), 343.

[3]) Bull. Imp. Inst. **16** (1918), 244.

teile nicht im richtigen Verhältnis gemischt wurden, manchmal aber auch mit Petroleum[1]) verfälschte Produkte.

Da Bayöl kein Pinen enthält, so kann etwa beigemischtes Terpentinöl ohne Schwierigkeiten entdeckt werden. Man destilliert von 10 ccm Bayöl 1 ccm langsam in einem Fraktionskölbchen ab und mischt das Destillat mit 1 ccm Amylnitrit und 2 ccm Eisessig. Hierzu setzt man tropfenweise und unter Umschütteln, während das Ganze im Kältegemisch gut abgekühlt wird, so lange von einem Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und Salzsäure hinzu, als noch Blaufärbung entsteht. Bei Anwesenheit von Pinen bildet sich ein weißer Niederschlag von Pinennitrosochlorid. Auf diese Weise sind 10 % Terpentinöl im Bayöl nachweisbar.

701. Baybeerenöl.

Baybeeren von den Bermuda-Inseln[2]) gaben bei der Destillation 3,66 % eines gelbbraunen Öls von aromatischem Geruch, der deutlich verschieden war von dem des gewöhnlichen Bayöls. $d_{15°}$ 1,0170; α_D — 7° 3'; Phenolgehalt 73 %; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als etwa 4 Vol. Trübung; löslich in 0,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Die Phenole bestehen aus Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. um 70°). Die Nichtphenole enthalten reichliche Mengen l-Phellandren (Nitrit, Smp. 103 bis 104°), Myrcen scheint dagegen in dem Öl nicht vorhanden zu sein.

Baybeeren von Mauritius, die Schimmel & Co.[3]) vom Imperial Institute in London erhalten hatten, lieferten bei der Destillation 3,3 % eines hellbraunen Öls, das im Geruch und den sonstigen Eigenschaften ganz dem westindischen Bayblätteröl glich. $d_{15°}$ 0,9893; α_D — 1° 20'; $n_{D20°}$ 1,51902; Eugenolgehalt 70 %; löslich in 0,8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

702. Öl von Campomanesia reticulata.

Aus frischen Blättern der in Brasilien einheimischen Myrtacee *Campomanesia reticulata* Berg hat Th. Peckolt[4]) bei der Destillation 0,0029 % dünnflüssiges Öl von brennend gewürzhaftem Geschmack und angenehmem, myrtenähnlichem Geruch erhalten.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 13.
[2]) Ebenda April **1905**, 86.
[3]) Ebenda Oktober **1910**, 19.
[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 358.

703. Öl von Calyptranthes paniculata.

Unter dem Namen „May oil" erhielten Schimmel & Co.[1]) ein aus Portorico stammendes Destillat von *Calyptranthes paniculata* Ruiz. et Pav. Das dem Lemongrasöl ähnliche Öl hatte das spez. Gewicht (15°) 0,9509 und eine optische Drehung von — 1° 52′. In 80 %igem Alkohol war das Öl sehr leicht löslich, wogegen die Löslichkeit in 70 %igem Alkohol unvollkommen war. Das Öl enthielt 62,5 % Citral.

704. Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum. — Essence de Girofle. — Oil of Cloves.

Herkunft und Kultur. Der immergrüne Nelkenbaum, *Eugenia caryophyllata* Thunb. (*Caryophyllus aromaticus* L.), ist ursprünglich auf den Philippinen einheimisch und wird jetzt auf Amboina, Réunion, Mauritius, Madagaskar, Malakka (Penang) und am Kongo kultiviert. Im größten Maßstabe findet sein Anbau seit 1830 aber auf den ostafrikanischen Inseln Sansibar[2]) und Pemba statt, wo auf 40 000 Acker (acres) 4 Millionen Bäume stehen[3]). Versuche, auch auf der südlich von Sansibar liegenden Insel Mafia die Nelkenkultur einzuführen[4]), scheinen an den dort herrschenden Winden zu scheitern. Dagegen hat in neuerer Zeit auf Madagaskar der Anbau von Nelken einen mächtigen Aufschwung genommen.

Nelken sind die vor der vollen Entwicklung gesammelten und an der Luft getrockneten Blütenknospen des in allen Teilen aromatischen Nelkenbaumes. Der Blütenstand ist eine vollständige, bis zu 35 Einzelblüten enthaltende Trugdolde. Jede Blüte hat einen fast 1 cm langen, fleischigen Blütenboden *(receptaculum)*, der anfangs hellfarbig ist, später grün und kurz

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 98.

[2]) Vgl.: O. Baumann, Der Sansibar-Archipel. II. Heft, Die Insel Sansibar, III. Heft, Die Insel Pemba. Leipzig 1897 und 1899. Ferner: A. Engler u. G. Volkens, „Über den Gewürznelkenbau in Sansibar". Notizbl. bot. Gart. Berlin. Nr. 9 (August 1897), 277 und J. E. E. Craster, Pemba, The spice island of Zanzibar. (Ein Auszug hieraus findet sich im Chemist and Druggist **83** [1913], 825.)

[3]) Chemist and Druggist **101** (1924), 507. — Stark abweichende Angaben siehe ebenda **89** (1917), 1109 u. **91** (1919), 739.

[4]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 70.

vor dem Aufblühen der Knospe dunkelrot wird. Bei Eintritt dieser Färbung wird die Blütenknospe, weil sie dann am ölreichsten ist, gesammelt und an der Luft getrocknet. Da dies aber bei anhaltendem Regen Schwierigkeiten bereitet, hat man in Ostafrika versucht, die Nelken ohne Ölverlust mit Hilfe von künstlicher Wärme zu trocknen, was aber bis jetzt zu einem befriedigenden Ergebnis noch nicht geführt hat[1]). Die Blütenknospen kultivierter Bäume enthalten mehr Öl als die wild wachsender.

Die kurz vor der Reife gesammelten Beerenfrüchte kamen früher unter dem Namen „Mutternelken" *(anthophylli)* in den Handel.

Zur Aufzucht junger Pflanzen sind nur ganz frische Samen geeignet, deren Versand unter Wasser geschehen muß. Die Sämlinge wachsen sehr langsam und können erst im Alter von 3 oder 4 Jahren verpflanzt werden, auch sind sie sorgfältig vor den Sonnenstrahlen zu schützen. Die Schwierigkeiten, den Baum aufzuziehen, sind sehr groß, weshalb die Regierung in Sansibar Baumschulen errichtet hat, von denen die jungen Pflanzen unentgeltlich an die Pflanzer abgegeben werden. Der Nelkenbaum verlangt Lehmboden, und zwar wachsen auf roten und braunen Böden die Bäume besser als auf heller gefärbten[2]).

Die ursprünglich von den Arabern angelegten Pflanzungen sind vollkommen symmetrisch, die Bäume stehen in Quadraten in einem Abstand von je 21 englischen Fuß. Über 60 Jahre alte Bäume werden durch junge Bäume ersetzt. Bei jeder neuen Anpflanzung ist eine regelmäßige Bewässerung während der ersten zwei Jahre Bedingung; geeignete Düngung beschleunigt die Bildung von Blüten, die vom 6. bis 10. Jahre an geerntet werden können. Einzelne Bäume liefern wohl mitunter bis zu 75 lbs. trockene Nelkenblüten im Jahre; die Durchschnittsausbeute eines Baumes beträgt jedoch 8 bis 10 lbs. jährlich, gleich 8000 bis 10000 lbs. pro acre. Die Ernte beginnt auf Sansibar gewöhnlich Ende Juli und dauert mit einer Unterbrechung im Oktober und November bis Februar. Man unterscheidet zwei Ernteperioden: 1. Die *Mwaka*-Ernte im August und September und 2. die *Mvule*-Ernte im Dezember und Januar. Diese Bezeichnungen entsprechen

[1]) Chemist and Druggist **110** (1929), 103.

[2]) Indische Mercuur **38** (1915), 471.

bestimmten Regenperioden: Dem „*Mwaka*-Regen“ im November und Dezember und dem „*Mvule*-Regen“ im April und Mai.[1])

Die Ernte muß in verhältnismäßig kurzer Zeit eingebracht werden. Männer, Frauen und Kinder halten sich dann fast den ganzen Tag in den Bäumen auf. Die abgepflückten Nelken lassen sie in ein um den Hals gebundenes Tuch fallen. Später werden die Nelken von den Stielen getrennt und vor den Häusern auf Matten zum Trocknen ausgebreitet.

Wie bereits erwähnt, sind die Nelken die noch geschlossenen Blütenknospen, die, sobald sie eine zart purpurrote Farbe zeigen, gepflückt werden. Wartet man zu lange, so öffnet sich die Knospe, und es erscheint die kleine, sternförmige, weiße Nelkenblüte. Nach einem oder zwei Tagen fallen die Blütenblätter ab, der Fruchtkörper schwillt an, und es entwickeln sich die olivgrünen Früchte, die einen großen Steinkern enthalten und purpurfarbiges, nach Nelken schmeckendes Fruchtfleisch haben, das nur von Affen gefressen wird.

Auf Madagaskar[2]) (einschließlich St. Marie), wo Boden und Klima sehr gut dafür geeignet sind, hat die Nelkenkultur in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Die unter Kultur stehende Fläche wurde für das Jahr 1926/27 auf etwa 15180 ha geschätzt. Während man in den Tälern Kaffee und Vanille anbaut, legt man die Nelkenbaumkulturen auf den sonst ungenutzt daliegenden Hügeln an. Insbesondere kommen auch die Eingeborenen mehr und mehr dazu, Nelkenbäume selbst anzupflanzen. So sollen die Malagassen im Distrikt Mananara allein eine Million Nelkenbäume besitzen, und auch in andern östlichen Provinzen sollen große den Eingeborenen gehörende Plantagen bestehen. — Die Ausbeute an Nelken ist verschieden, gewöhnlich folgt auf eine kleinere Ernte eine größere. Schätzungsweise bringt ein 10 bis 12 Jahre alter Baum durchschnittlich 3 kg, ein 30 bis 40 Jahre alter, 45 bis 50 engl. Fuß hoher Baum einen Jahresertrag von 30 kg Nelken. Ein Arbeiter kann täglich 20 bis 25 kg Nelken ernten, doch macht sich bei den Europäern ein Mangel an Arbeitskräften geltend. Da es während der Ernte-

---

[1]) Chemist and Druggist **101** (1924), 507.

[2]) E. François, Bull. économique de Madagascar. Nach Chemist and Druggist **108** (1928), 662. — V. H. Kirkman, Memorandum upon the position of the clove industry in Madagascar in **1928**. Nach Bull. Imp. Inst. **26** (1928), 323.

zeit (Oktober bis Dezember) wenig regnet, können die Nelken trocken gewonnen werden, während dies z. B. auf Sansibar und Pemba wegen des Novemberregens kaum möglich ist.

Gewinnung. Zur Destillation werden in Europa und Nordamerika fast nur Sansibarnelken (unter welcher Bezeichnung die von Pemba herrührenden Nelken inbegriffen sind) verwendet. Die Nelken von Amboina, Réunion und Madagaskar sind zwar ölreicher, werden aber wegen ihres bessern Aussehens verhältnismäßig höher bezahlt, als die Differenz im Ölgehalt rechtfertigt.

Die Nelken werden entweder ganz oder zerkleinert destilliert; man gewinnt je nach der Destillationsart (Wasser oder trockner Dampf) ein spezifisch schwereres, eugenolreicheres oder ein leichteres Öl, in dem die nichtphenoligen Bestandteile verhältnismäßig stärker vertreten sind. Das sich in den Destillationsvorlagen ansammelnde Öl schwimmt teils auf dem Wasser, teils sinkt es darin unter. Durch Zusammenmischen beider Teile erhält man das normale Nelkenöl. Die Ausbeute aus Sansibarnelken beträgt 16 bis 19 %. Über die Größe der Ausbeuten in den verschiedenen Entwicklungsstadien der Sansibarnelken sind Beobachtungen im Imperial Institute in London [1]) angestellt worden.

Das auf Madagaskar hergestellte Nelkenöl kann, streng genommen, als solches nicht bezeichnet werden, da es wie Kirkman *(loc. cit.)* angibt, hauptsächlich aus Nelkenstielen und -blättern destilliert wird.

Produktion und Handel.

1. Sansibar, einschließlich Pemba.

Nelken und Nelkenstiele kommen in mit Baststricken umwundenen Mattengeflechten, sogenannten „Gonjes" von etwa 60 bzw. 50 kg. Inhalt zur Verladung (s. Fig. 18).

Im Handel mit Nelken haben sich häufig Differenzen wegen deren Beschaffenheit ergeben, die verschieden ausfällt, je nachdem die Ernte bei trocknem oder regnerischem Wetter hereingebracht wurde. In letzterem Falle wiesen die Nelken oft einen übergroßen Feuchtigkeitsgehalt auf, der manchmal auch noch künstlich durch Begießen mit Wasser herbeigeführt sein mag. Auch gab der zu hohe Prozentsatz an Stengeln, Blättern und

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **12** (1914), 337.

andern Verunreinigungen oft berechtigten Grund zu Klagen. Um hierin Wandel zu schaffen wurde im Jahre 1925 in Sansibar ein Gesetz [1]) erlassen, das auch die Ausfuhr von Nelken regelt, dessen wichtigsten Bestimmungen hier mitgeteilt seien.

„Es dürfen keine Nelken verkauft oder ausgeführt werden, die mehr als 5 % Nelkenstiele, Mutternelken, Zweige oder andere fremde Bestandteile und mehr als ? % [2]) Feuchtigkeit (bestimmt nach Brown-Duvel) enthalten, und die in irgendeiner Weise verfälscht oder gefärbt sind oder eine schädigende

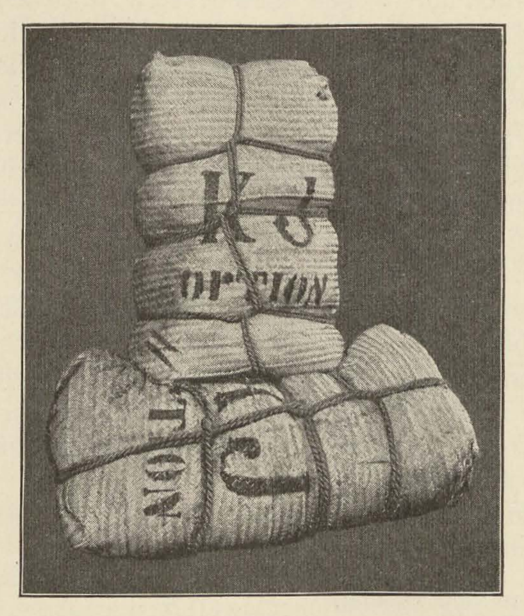


Fig. 18.
Nelkenmatten (Gonjes).

Behandlung erfahren haben. — Alle auszuführenden Nelken müssen in einer für die Besichtigung geeigneten Weise an einen vorher durch die Zeitung bekanntgegebenen Platz geschafft werden. — Der Inspektor muß mindestens 10 % der deponierten Ballen prüfen, ehe die Ausfuhrerlaubnis gegeben wird. — Jeder hinterlegte Ballen, für den eine Ausfuhrerlaubnis erteilt wurde, ist mit dem durch die Zeitung vorgeschriebenen Stempel zu zeichnen und darf von dem angewiesenen Platz nicht mehr entfernt, sondern muß von dort direkt verladen werden. — Die Regierung haftet nicht für Verluste der zur Ausfuhr bestimmten Nelken und übernimmt keine Verantwortung für irgendeine erteilte Ausfuhrerlaubnis."

---

[1]) Perfum. Record **16** (1925), 119.

[2]) Eine Zahl ist nicht angegeben. Siehe weiter unten!



Nelkenernte auf Sansibar.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)



Im Anschluß an diesen Erlaß hat der Ackerbaudirektor und Regierungschemiker von Sansibar V. H. Kirkham [1]) ein Memorandum herausgegeben, in dem unter anderm folgendes gesagt wird: Die zahlreichen Schiedssprüche in Streitfragen hinsichtlich der aus Sansibar ausgeführten Nelken haben gezeigt, daß dieser Industriezweig gegenwärtig dem Lande keine Ehre macht (is not creditable to the country). Die Regierung macht darum die Eigentümer der Nelkenkulturen, die Zwischenhändler und die Exporteure für die Beschaffenheit der auf den Markt gebrachten Nelken verantwortlich. Da es unmöglich ist, durch das übliche Trocknen der Nelken an der Luft eine gleichmäßige und erstklassige Ware während der ganzen Saison zu erzielen, verlangt die Regierung nicht, daß ausschließlich die beste Qualität der Nelken abgeliefert wird. Hingegen fordert man, daß auch eine durch schlechte Witterung geschädigte Ernte in einen befriedigenden Zustand gebracht, das heißt gut getrocknet und sorgfältiger als bisher von den Stielen befreit wird. Zum Trocknen genügen nicht 3 Tage, vielmehr sind hierzu je nach dem Wetter 4 bis 15 Tage erforderlich. Die Nelken haben die richtige Beschaffenheit, wenn sie sich beim Biegen brechen lassen. Andrerseits sind Nelken, die sich bis zu einem rechten Winkel biegen lassen, nicht für den Markt zulässig. Als oberste zulässige Grenze für den Wassergehalt gilt 16 %.

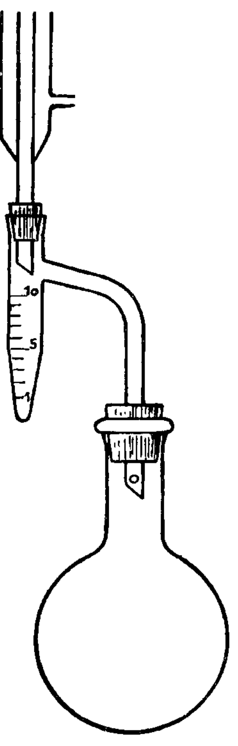


Fig. 19.
Apparat zur Bestimmung des Wassergehalts in Gewürznelken nach Dean und Stark.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts in Nelken benutzt man zwei Methoden [2]). Das eine Verfahren (nach Brown-Duvel), das auf Sansibar vielfach Anwendung findet, beruht darauf, daß man in einem Destillierkolben die Nelken zusammen mit Maschinenöl (Entflammungspunkt nicht unter 200°) auf 190° erhitzt. Hierbei destilliert das Wasser langsam über und kann in einem graduierten Zylinder aufgefangen und gemessen werden.

Bei dem andern Verfahren, das P. May empfiehlt, verwendet man den nebenstehend abgebildeten, zuerst von Dean und Stark [3]) zur Bestimmung von Wasser in Petroleum konstruierten

[1]) Perfum. Record 17 (1926), 3.

[2]) Ebenda 7, 65.

[3]) Journ. ind. eng. Chemistry 12 (1920), 486; Chem. Zentralbl. **1920**, IV. 307. Vgl. auch Pharm. Ztg. **71** (1926), 466 und Chem.-Ztg. **50** (1926), 927, 962.

Apparat. 50 g Nelken werden mit 100 ccm Petroleum (d 0,8135; Siedetemperatur 165 bis 195°) bis zum Sieden des Petroleums in dem Kolben erhitzt, wobei die Wasser- und Petroleumdämpfe in den Kühler gelangen und dort kondensiert werden. Das kondensierte Wasser setzt sich in dem Meßzylinder ab, während das überschüssige Petroleum wieder in den Kolben zurückfließt.

Beide Methoden geben gute Resultate, doch während die Bestimmung nach dem Brown-Duvelschen Verfahren mehrere Stunden erfordert, gelangt man mit dem Apparat von Dean und Stark in viel kürzerer Zeit (45 Minuten) zum Ziel.

A. van der Werth[1]) empfiehlt, den Wasserbestimmungsapparat so abzuändern, daß das graduierte Rohr, anstatt abzuschließen, in einem Bogen zum Steigrohr zurückgeführt wird. Als Destillationsflüssigkeit verwendet er Tetrachloräthan (Sdp. 140°).

A. W. Ogden[2]) bestimmte den Gewichtsverlust der Nelken beim Lagern. Er gibt an, daß für sieben Muster im Durchschnitt nach einem halben Jahr ein Gewichtsverlust von 2,42 % festgestellt wurde und daß nach 54 Monaten der Verlust im Durchschnitt 4,70 % betrug. Die größte Gewichtsabnahme belief sich auf 7,83 %.

Auf Sansibar betrug die durchschnittliche Nelkenernte pro Jahr in den Dekaden 1904/05 bis 1913/14 und 1914/15 bis 1923/24 125011 (1986000 kg) und 162644 (2584000 kg) Frasilas[3]). Auf Pemba wurden in denselben Zeiträumen durchschnittlich 367309 (5836000 kg) und 370228 (5884000 kg) Frasilas im Jahr geerntet. Hieraus geht hervor, daß die Nelkenproduktion auf Sansibar eine Zunahme von etwa 30 %, auf Pemba aber nur von etwa 0,8 % in den beiden letzten Dekaden zu verzeichnen hatte, und daß die wirtschaftliche Lage der Nelkenindustrie auf den beiden Inseln ganz verschieden ist. Als Hauptgrund hierfür wird der große Altersunterschied der Bäume auf Sansibar einerseits und auf Pemba andrerseits angeführt. Die Nelkenpflanzungen auf Pemba sind etwa 40 Jahre älter als die auf Sansibar, da letztere im Jahre 1872 durch einen Zyklon zerstört wurden. Man kann damit rechnen, daß 45 Jahre alte Bäume etwa 30 % mehr Nelken liefern als 35-jährige, und daß bei über 75 Jahre alten Bäumen (wie bei denen auf Pemba) eine Steigerung der Ernte nicht mehr möglich ist.

---

[1]) Chem.-Ztg. 52 (1928), 23.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 87 (1915), 526.

[3]) 1 Frasila = 35 lbs. = 15,89 kg.

Über den Ertrag der Erntejahre[1]) 1911/12 bis 1925/26 an Nelken geben folgende Zahlen[2]) Auskunft.

Jahr	Pemba	Sansibar	Insgesamt
1911/12 . . .	9 245 000 kg	3 438 000 kg	12 683 000 kg
1912/13 . . .	1 657 000 „	493 000 „	2 150 000 „
1913/14 . . .	10 133 000 „	2 312 000 „	12 445 000 „
1920/21 . . .	5 025 000 „	3 682 000 „	8 707 000 „
1921/22 . . .	3 192 000 „	1 045 000 „	4 237 000 „
1922/23 . . .	10 965 000 „	4 628 000 „	15 593 000 „
1923/24 . . .	3 760 000 „	1 191 000 „	4 951 000 „
1924/25 . . .	8 265 000 „	3 826 000 „	12 091 000 „
1925/26 . . .	6 235 000 „	3 481 000 „	9 716 000 „

Nach der einer englischen Fachzeitschrift[3]) entnommenen Statistik verteilten sich die Ernten von Sansibar und Pemba auf die Kalenderjahre 1923 bis 1927, wie folgt:

1923	10 000 t	1926	7 900 t
1924	8 500 „	1927	12 900 „
1925	10 900 „		

Ausgeführt wurden von Nelken[4]):

1911 . . .	9 190 000 kg	1923	10 190 000 kg
1912 . . .	6 920 000 „	1924	8 600 000 „
1913 . . .	8 080 000 „	1925	11 140 000 „
1920 . . .	3 910 000 „	1926	8 050 000 „
1921 . . .	8 500 000 „	1927	13 180 000 „
1922 . . .	9 480 000 „		

Von den im Jahre 1925 aus Sansibar ausgeführten Nelken gingen 497 300 kg nach Britisch-Indien, 251 700 kg nach den Vereinigten Staaten, 213 200 kg nach England, 44 340 kg nach Holland, 27 560 kg nach Niederländisch-Ostindien, 25 670 kg nach Frankreich, 15 960 kg nach Deutschland und 38 000 kg nach verschiedenen Ländern[5]).

Von Nelkenstielen betrug die Ausfuhr aus Sansibar[4]), die zum großen Teil nach Deutschland geht:

1913 . . .	880 000 kg	1924	1 250 000 kg
1920 . . .	2 360 000 „	1925	2 110 000 „
1921 . . .	2 630 000 „	1926	2 010 000 „

[1]) Das Erntejahr läuft vom 1. August bis 31. Juli.

[2]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928. S. 350.

[3]) Perfum. Record **19** (1928), 433.

[4]) Zander, *loc. cit.*

[5]) Drug Markets **19** (1926), 438.

2. Madagaskar.

Die Lage der Nelkenindustrie auf Madagaskar ist insofern recht günstig, als man nicht nur die Nelken und das Öl daraus gewinnt, sondern auch den Betrieb außer während der Erntezeit durch Destillation von Nelkenstielen und -Blättern rentabel gestaltet.

Nach A. M. Burger[1]) liegt das wichtigste Zentrum der Nelkenindustrie auf der Ostseite von Madagaskar, in der Provinz Tamatave, besonders um die Ortschaft Monompana herum, gegenüber der Insel St. Marie, die ebenfalls ausgedehnte Nelkenkulturen besitzt.

Die Nelkenernte, die 1889 nur 15 t betrug, ist im Jahre 1921 auf 635 t gestiegen und wurde für 1927/1928 auf 1200 bis 1500 t geschätzt.

Die Ausfuhr, die hauptsächlich nach Frankreich geht, betrug:

1911	128 t	1922	600 t
1912	207 „	1923	757 „
1918	143 „	1924	561 „
1919	499 „		

Von Nelkenöl, das aber, wie bereits erwähnt, zum größten Teil aus Blättern und Stengeln hergestellt wird, wurden nach Kirkman[2]) 1926 31 t und 1927 schätzungsweise 50 t ausgeführt.

Niederländisch-Ostindien.

Im Verhältnis zu der Ausfuhr aus Sansibar ist die Ausfuhr von Nelken aus Niederländisch-Ostindien sehr gering. Sie betrug 1918 319 t[2]), 1919, 73 t[3]) und 1925 sogar nur 40 t[4]).

Eigenschaften. Je nachdem die Nelken ganz oder zerkleinert destilliert werden, erhält man Öle von verschiedenen Eigenschaften. Ganze Nelken liefern Destillate mit hohem Eugenolgehalt und einem spez. Gewicht über 1,06, zerkleinerte solche mit niedrigerem Eugenolgehalt und einem spez. Gewicht unter 1,06. Nelkenöl ist, wenn frisch destilliert, eine fast farblose bis gelb-

---

[1]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 57.

[2]) E. François, Chemist and Druggist **109** (1928), 416.

[3]) de Jong, Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut Nr. 7.

[4]) Zander, *loc. cit.* S. 237.

liche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die mit zunehmendem Alter dunkler wird. Der Geruch ist scharf gewürzhaft, der Geschmack anhaltend brennend. $d_{15°}$ 1,043 bis 1,068; α_D bis — 1° 35'; $n_{D20°}$ 1,529 bis 1,537; löslich (manchmal unter leichter Trübung) in 1 bis 2 Vol. 70%igem Alkohol und mehr. In 60%igem Alkohol (2,5 bis 3 Vol.) lösen sich nur die frisch destillierten, sogen. extrahellen Öle, häufig trübt sich dann aber die Lösung beim Verdünnen; nur ganz hochprozentige Öle geben klarbleibende Lösungen. Eugenolgehalt (mit 3%iger heißer Natronlauge bestimmt; vgl. Bd. I, S. 753) 78 bis 95%, ganz selten bis 98%. Hierbei ist das im Öl enthaltene Aceteugenol mit als Eugenol bestimmt.

Eigenschaften von Ölen besonderer Herkunft.

Herkunft	Ölausbeute[1]	$d_{15°}$	α_D	Eugenolgehalt
Amboina[2] . . .	19%	1,0465	— 1° 24'	79%
Seychellen[3] . .	19,3%	1,0470	— 1° 30'	85%
„ [3] . .	19,8%	1,0485	— 1° 6'	86%
Ceylon	21%	1,0456	— 2° 30'	87%
„	21,3%	1,0477	— 2°	85%
Mauritius[4] . . .	18,1%	1,0514	— 0° 23'	89,1%
„ [5] . . .	—	1,0614	— 0° 24'	93%
„ [5] . . .	10,2 u. 11,5%	1,0681	— 0° 20'	96%
Amani[6]	16,6%	1,0558	— 1° 4'	92%

Zusammensetzung. Von den Bestandteilen des Nelkenöls lenkte zuerst das Eugenol, das im freien Zustand in einer Menge von 70 bis über 90% vorhanden ist, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich. (Vgl. Geschichte Bd. I, S. 177.)

Eugenol ist der charakteristischste und wertvollste Bestandteil des Nelkenöls. Neben dem freien Eugenol sind nach E. Erdmann[7] im Nelkenöl noch 2 bis 3%, nach E. C. Spurge[8] aber 7 bis 17% Aceteugenol enthalten, die sich in dem von kalter, verdünnter Lauge nicht angegriffenen

[1] Bei Destillation zerkleinerter Nelken.
[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 63.
[3] Ebenda April 1912, 93.
[4] Bull. Imp. Inst. 8 (1910), 3. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 71.
[5] Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 70; April 1915, 37.
[6] Ebenda April 1912, 92.
[7] Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 143.
[8] Pharmaceutical Journ. 70 (1903), 701, 757.

Teil des Öls finden. In diesem kann man das Aceteugenol durch Verseifen mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit konzentrierter, wäßriger Kalilauge nachweisen und entfernen.

Das nach Beseitigung des Aceteugenols übrig bleibende Öl besteht in der Hauptsache, wie schon von A. H. Church[1]) erkannt war, aus einem Sesquiterpen, das von O. Wallach[2]) näher untersucht und Caryophyllen genannt worden ist. Eigenschaften und Verbindungen siehe Bd. I, S. 380[3]).

Das Caryophyllen findet sich im Nelkenöl in zwei Modifikationen; die niedriger siedenden Anteile der Sesquiterpenfraktion bestehen in der Hauptsache aus linksdrehendem β-Caryophyllen, das durch ein bei 164 bis 165° schmelzendes, blaues Nitrosit gekennzeichnet ist. Etwas höher siedet das inaktive α-Caryophyllen (Nitrosochlorid, Smp. 177°), dessen Menge im Nelkenöl hinter der des β-Caryophyllens zurücktritt.

In den höchst siedenden Anteilen scheint sich noch ein stark linksdrehender, noch nicht untersuchter Kohlenwasserstoff zu finden[4]).

Auf das Vorkommen kleiner Mengen von Salicylsäure hatte H. Scheuch[5]) hingewiesen. Die Richtigkeit dieser Angabe war aber von M. Wassermann[6]) angezweifelt worden. E. Erdmann[7]) wies die Salicylsäure im Nelkenöl bestimmt nach und glaubte, daß sie darin als Acetsalicylsäureester des Eugenols enthalten sei. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt, denn H. Masson[8]) hat festgestellt, daß die Salicylsäure als Methylester in dem Öl zugegen ist.

Eine Anzahl weiterer Nebenbestandteile sind von Schimmel & Co. im Nelkenöl aufgefunden worden. Von diesen ist das Methyl-n-amylketon (Oxydation zu Valeriansäure und Essig-

[1]) Journ. chem. Soc. **28** (1875), 113; Chem. Zentralbl. **1875**, 215.

[2]) Liebigs Annalen **271** (1892) 287.

[3]) Über neuere, im I. Bande noch nicht berücksichtigte Literatur über Caryophyllen vgl. E. Deußen, Journ. f. prakt. Chem. II. **114** (1926), 63; **117** (1927), 273.

[4]) C. Vielitz, Beiträge zur Kenntnis des Caryophyllens aus Nelkenblütenöl. Inaug.-Dissert., Leipzig 1912, 14.

[5]) Liebigs Annalen **125** (1863), 14.

[6]) Liebigs Annalen **179** (1875), 369.

[7]) *Loc. cit.*

[8]) Compt. rend. **149** (1909), 795.

säure; Semicarbazon, Smp. 122 bis 123°)[1] der wichtigste; denn obwohl es im Nelkenöl nur in Bruchteilen eines Prozents vorhanden ist, so übt es doch einen bemerkbaren Einfluß auf dessen Geruch aus, indem es den Träger des eigentümlichen, fruchtätherartigen Nebengeruchs bildet.

In den niedrigst siedenden Anteilen finden sich außer diesem Keton Methylalkohol (Oxalsäureester, Smp. 54°)[2] und Furfurol (Phenylhydrazon, Smp. 96°)[2], dessen Gegenwart wohl zum Teil als Ursache für das Nachdunkeln des Öls anzusehen ist. Eine augenscheinlich aus einem Terpen bestehende Fraktion vom Sdp. 161 bis 165° wurde ohne Erfolg auf α-Pinen[3] geprüft; sie enthält möglicherweise das damals noch unbekannte β-Pinen. Benzoesäure ist, ebenso wie die Salicylsäure, als Methylester[1][3] vorhanden. Ein dem Ester beigemengter, durch Fraktionieren nicht zu trennender Körper erwies sich bei der Untersuchung als Methylheptylketon (Semicarbazon, Smp. 118 bis 119°)[5].

Als wahrscheinlicher Bestandteil ist Valeraldehyd[4] anzusehen, denn als eine Bisulfitlösung, mit der der Vorlauf des Nelkenöls behandelt war, zersetzt wurde, entwickelte sich der charakteristische, zum Husten reizende Geruch dieses Aldehyds.

Eine Reihe weiterer Bestandteile des Nelkenöls sind von H. Masson[6] beschrieben worden. Er isolierte aus den Fraktionen vom Sdp. 50 bis 75° (15 mm) durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid ein Alkoholgemisch, worin er Methyl-n-amylcarbinol (Heptanol-2), $CH_3CH(OH)(CH_2)_4CH_3$ (Sdp. 157 bis 158°; d_{0° 0,8344) und Furfuralkohol (Sdp. 170 bis 171°; d_{0° 1,1615; Smp. des Phenylurethans 97,5°) nachwies. Das Methyl-n-amylcarbinol wurde noch näher charakterisiert durch die Oxydation zu Methyl-n-amylketon (Sdp. 151 bis 152°). In den Anteilen vom Sdp. 75 bis 100° (15 mm) fand Masson Methyl-n-heptylcarbinol (Nonanol-2), $CH_3CH(OH)(CH_2)_6CH_3$ (Sdp. 195 bis 196°; d_{0° 0,8399) und Benzylalkohol (Sdp. 206°;

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 50; April **1902**, 44.
[2]) Ebenda Oktober **1896**, 57.
[3]) Ebenda April **1903**, 51.
[4]) Ebenda April **1902**, 44.
[5]) Ebenda April **1903**, 52.
[6]) Compt. rend. **149** (1909), 630, 795.

$d_{0°}$ 1,0627), die er durch die Oxydation zu Methyl-n-heptylketon und Benzoesäure kennzeichnete. Auch stellte er die Anwesenheit eines ungesättigten Alkohols (Methylfurfuralkohol?) fest. Die Fraktionen vom Sdp. 65 bis 95° (15 mm) enthielten außer Methyl-n-heptylketon α-Methylfurfurol: Sdp. 184 bis 186° (gew. Druck), 75° (20 mm), $d_{0°}$ 1,1365. Es wurde gekennzeichnet durch das Semicarbazon (Smp. 210 bis 211°), das Phenylhydrazon (Smp. 147 bis 148°) und durch die Oxydation zur α-Methylbrenzschleimsäure (Smp. 107 bis 108°). In den Anteilen vom Sdp. 105 bis 120° (15 mm) kommt ein Dimethylfurfurol (Sdp. 206 bis 208°) vor, das bei der Oxydation eine bei 129 bis 130° schmelzende Brenzschleimsäure liefert; die Stellung der Methylgruppen konnte aber nicht ermittelt werden.

Ein weiterer Körper, der schon früher im Öl aufgefunden wurde, das Vanillin[1]), dürfte durch den oxydierenden Einfluß der Luft auf das Eugenol entstanden sein. Bemerkenswert ist, daß Vanillin bereits in den Nelken enthalten ist.

Beim Schütteln eines Nelkenöls mit 1/5 Volumen Natronlauge erhielt W. H. van Urk[2]) bei 90 bis 92° schmelzende Kristalle, die nach Vanillin rochen und sich mit Phloroglucin und Salzsäure rot färbten.

Prüfung. Der beste Wertmesser für die Güte des Nelkenöls ist die Bestimmung des Eugenolgehalts, über deren Ausführung bereits im I. Bd. auf S. 753, 759 und 761 das Erforderliche gesagt worden ist. Die einfachste Methode, deren Ergebnisse für die Praxis vollkommen genügen, ist die Bestimmung im Cassiakölbchen mit 3 %iger Natronlauge, wobei man nicht unterlassen darf, zur Verseifung des Aceteugenols das Kölbchen mit der Öl-Natronlaugemischung unter häufigem Umschütteln mindestens 10 Minuten lang auf dem Wasserbad zu erwärmen. Man erfährt auf diese Weise den Gehalt an Gesamteugenol, d. h. das freie und das als Acetat in dem Öl enthaltene Eugenol.

Trotzdem es diese einfache Bestimmungsmethode gibt, durch die auch die meisten Verfälschungen leicht erkannt werden können, sind dennoch schwer verfälschte Öle im Handel beobachtet

[1]) A. Jorissen u. E. Hairs, Revue intern. scient. popul. falisific. denrées aliment. 4 (1890), 32; Chem. Zentralbl. **1890**, II. 828.

[2]) Pharm. Weekblad **65** (1928), 345.

worden, z. B. mit 60 % Gurjunbalsamöl[1]), mit Campheröl[2]) und mit Ricinusöl[3]). Häufiger als direkte Verfälschungen des Nelkenöls ist die Substitution des billigeren und weniger angenehm riechenden Nelkenstielöls, dessen sichere Erkennung nur durch eine sehr geübte Nase gelingt. Vielleicht kann die Tatsache, daß nur das Nelkenöl, aber nicht das Nelkenstielöl Aceteugenol enthält, als Unterscheidungsmittel verwertet werden.

705. Nelkenstielöl.

Oleum Caryophyllorum e Stipitibus. — Essence de Tiges de Girofle. — Oil of Clove Stems.

Herkunft und Gewinnung. Die Nelkenstiele, die Blütenstiele der Nelken, sind viel weniger aromatisch als diese und geben bei der Destillation nur 5 bis 6,5 % Öl.

Nelkenstielöl wurde, wie im I. Bande auf S. 179 angegeben, schon um die Mitte des 16. Jahrhunderts destilliert. Im Anfang der 20er Jahre des vorigen Jahrhunderts sind Nelkenstiele zum Zwecke der Verbilligung des Nelkenöls mit diesem gemeinsam destilliert worden[4]). Über die Ausfuhr von Nelkenstielöl aus Sansibar siehe unter Nelkenöl auf S. 283.

Eigenschaften. Nelkenstielöl ist in seinen Eigenschaften dem Nelkenöl sehr ähnlich. Sein Geruch ist jedoch weniger angenehm, weshalb das Öl in der feineren Parfümerie und der Pharmazie keine Verwendung findet.

Je nachdem die Stiele im ganzen oder im zerkleinerten Zustand destilliert werden, erhält man, genau so wie beim Nelkenöl, schwerere oder leichtere Öle; d_{15° 1,040 bis 1,067; α_D bis $-1^\circ 30'$; n_{D20° 1,531 bis 1,538. Löslich in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr; oft lösen sich die Öle schon in 2,5 bis 3 Vol. 60 %igen Alkohols, bei weiterer Verdünnung tritt aber in vielen Fällen Opalescenz bis Trübung ein, besonders dann, wenn die Öle älter sind. Eugenolgehalt (mit 3 %iger Natronlauge bestimmt) 83 bis 95 %, ausnahmsweise darüber.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 53.
[2]) Ebenda April **1910**, 78.
[3]) Ebenda Oktober **1912**, 86.
[4]) Martius, Buchners Repert. f. d. Pharm. **26**, II (1827), 278.

Ein Nelkenstielöl von den Seychellen hatte die Eigenschaften: d_{15° 1,0685, α_D — 0° 17′, Eugenolgehalt fast 100 %, löslich in 2 Vol. und mehr 60 %igen Alkohols.

Ein in Combani (Mayotta) destilliertes Nelkenstielöl hatte nach A. Chiris[1]) folgende Konstanten: d_{15° 1,053, n_{D20° 1,53638, V. Z. 15,4, löslich in 2 Vol. 65 %igen Alkohols (trübe mit 7 Vol.), Eugenolgehalt 88 %.

Zusammensetzung. Die Menge des im Nelkenstielöl enthaltenen freien Eugenols ist in der Regel etwas höher als beim Nelkenöl. Der Umstand, daß Nelkenstielöle nach der Benzoylchloridmethode einen höheren Eugenolgehalt aufweisen als Nelkenöle von gleichem spezifischem Gewicht[2]), erklärt sich dadurch, daß das spezifisch schwere Aceteugenol des Nelkenöls im Nelkenstielöl fehlt[3]).

Im Nelkenstielöl sind Caryophyllen, und zwar sowohl α- wie β-Caryophyllen, Methylalkohol und Furfurol nachgewiesen worden[4]). Methylamylketon ist, dem Geruch nach zu urteilen, ebenfalls im Nelkenstielöl anwesend, jedenfalls aber in viel geringerer Menge als im Nelkenöl.

Einige Bestandteile, die im Nelkenöl zu fehlen scheinen, sind im Stielöl aufgefunden worden, nämlich Naphthalin[5]) und ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, für den F. W. Semmler und E. W. Mayer[6]) folgende Eigenschaften ermittelten: Sdp. 138 bis 148° (8 mm), d_{20° 0,9681, α_D — 17°, n_D 1,5010, Mol.-Refr. gef. 68,18, ber. für $C_{15}H_{26}O/^-$ 68,07. Nach diesen Daten zu urteilen, liegt ein bicyclischer Sesquiterpenalkohol mit einer Doppelbindung vor. Das Chlorid des Alkohols (Sdp. 147 bis 155° bei 12 mm; d_{20° 0,990) liefert bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge einen Kohlenwasserstoff von den Eigenschaften: Sdp. 123 bis 126° (10 mm), d_{20° 0,9273, α_{D20° — 23°, n_{D20° 1,5024.

Aus den Rückständen von der Vakuumdestillation der von Eugenol befreiten sesquiterpenhaltigen Anteile des Nelkenstielöls isolierte E. Deußen[7]) in einer Menge von etwa 0,1 % einen in

[1]) Les Parfums de France **1924**, 152.
[2]) H. Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **1** (1891), 286.
[3]) E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 143.
[4]) Literatur über diese Verbindungen siehe unter Nelkenöl.
[5]) H. von Soden und W. Rojahn, Pharm. Ztg. **47** (1902), 779.
[6]) Berl. Berichte **45** (1912), 1392.
[7]) Ebenda **42** (1909), 380, 680.

Alkohol unlöslichen, unscharf bei 146° schmelzenden, amorphen Körper, dem er die Formel $(C_{21}H_{30}O)_5$ zuerteilt.

706. Nelkenblätteröl.

Trockne Nelkenblätter geben bei der Destillation 1,6[1]) bis 4,5 % Öl, das in seinen Eigenschaften dem Nelkenöl gleicht.

Ein von Sansibar stammendes Nelkenblätteröl wurde im Imperial Institute zu London untersucht[2]). Es hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,0652, löslich in 1,1 und mehr Volumen 70 %igen Alkohols. 85,7 % des Öls bestanden aus Eugenol.

Für ein von den Seychellen stammendes Nelkenblätteröl werden folgende Konstanten angegeben[3]): $d_{15°}$ 1,0489, α_D — 1° 35′, Eugenolgehalt 87 %, löslich in 1 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Im Laboratorium von Schimmel & Co.[4]) wurden sechs weitere, ebenfalls von den Seychellen stammende Nelkenblätteröle untersucht. $d_{15°}$ 1,0324 bis 1,0493; α_D — 1° 40′ bis — 1° 53′; $n_{D20°}$ 1,53329 (1 Bestimmung); Eugenolgehalt 78 bis 87 %; löslich in 1,5 und mehr Vol. 70 %igen Alkohols, von 2,5 Vol. ab meist Trübung.

Drei Nelkenblätteröle von Mauritius zeigten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,061 bis 1,067, α_D — 0° 50′ bis — 1°, $n_{D20°}$ 1,5363 bis 1,5391; Eugenolgehalt 92 bis 93 %; klar löslich in 1 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr[4]).

Ein in Combani (Mayotta) destilliertes Nelkenblätteröl hatte nach A. Chiris[5]) die Konstanten: $d_{15°}$ 1,0455, $n_{D20°}$ 1,53476, V. Z. 12,6, löslich bei 17° in 1,2 Vol. 70 %igen Alkohols (mit 4 Vol. leichte Trübung), Eugenolgehalt 85 %.

707. Nelkenwurzelöl.

Einer englischen Mitteilung[6]) zufolge soll ein Öl auf den Markt gebracht werden, das aus der Wurzel des auf Pemba und Sansibar kultivierten Nelkenbaumes (*Eugenia caryophyllata*

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 37.

[2]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 438.

[3]) Ebenda **6** (1908), 111. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 66 u. Oktober **1908**, 93.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 70.

[5]) Les Parfums de France **1924**, 53.

[6]) Chemist and Druggist **98** (1923), 136.

Thunb.) in einer Ausbeute von 6 % gewonnen wird. Dieses bisher in der Literatur noch nicht erwähnte Nelkenwurzelöl[1]) ist, frisch destilliert, hellgelb, wird aber am Licht und an der Luft, besonders rasch beim Erhitzen auf dem Wasserbade, dunkel. An Güte und Aroma kommt das Produkt dem aus Blütenknospen gewonnenen Öle gleich. Der Eugenolgehalt des Wurzelöls beträgt 85 bis 95 %.

Die Gewinnung dieses Öls muß sich doch wohl nicht gelohnt haben, denn man hat von ihm später nichts mehr gehört.

708. Mutternelkenöl.

Auf S. 277 ist erwähnt, daß die kurz vor der Reife gesammelten Beerenfrüchte des Nelkenbaumes den Namen Mutternelken führen. Schimmel & Co.[2]) gewannen daraus bei einer Probedestillation 2,03 % Öl von brauner Farbe und ähnlichem, aber schwächerem Geruch wie Nelkenöl. Von Konstanten wurden ermittelt: d_{15° 1,0933, $\alpha_D - 3^\circ 11'$, n_{D20° 1,54332, Phenolgehalt (mit 3 %iger Natronlauge bestimmt) 88 %, löslich in 1,8 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols. Bemerkenswert ist das im Vergleich zum Nelkenöl außergewöhnlich hohe spezifische Gewicht, denn es übertrifft noch das des Eugenols (d_{15° 1,071 bis 1,074). Noch mehr trat dies beim spezifischen Gewicht der abgeschiedenen Phenole hervor, das 1,1210 (15°) betrug. Der Grund für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß die Phenole nur zu etwa 60 % aus Eugenol, im übrigen aber aus einer festen Verbindung bestehen. Auf das ursprüngliche Öl umgerechnet, beträgt dessen Gehalt an dieser letzteren rund 35 % und an Eugenol etwa 53 %.

Das feste Phenol hat einen schwachen, paraffinigen Geruch und ist in Wasser nahezu unlöslich, dagegen in den organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich, ebenso in Alkalilauge. Aus Alkohol kristallisiert es in schönen, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 44 bis 45,5°. Es siedet bei 754 mm zwischen 309 und 310° und bei 4 mm von 146 bis 149°. Die Drehung wurde zu 0° bestimmt, das spezifische Gewicht beträgt im überschmolzenen Zustand bei 15° 1,188. Mit Benzoylchlorid trat

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit dem als Nelkenwurzöl bekannten ätherischen Öl aus der Wurzel von *Geum urbanum* L. *(Rosaceae)*.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 56.

kräftige Reaktion ein, die erhaltene Benzoylverbindung schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 87 bis 88°.

709. Chekenblätteröl.

Die wiederholt zum medizinischen Gebrauch empfohlenen Chekenblätter, die Blätter der in Chile einheimischen *Eugenia cheken* (Molina) Hook. et Arn. (*Myrtus cheken* Spr.) enthalten etwa 1 % eines dem gewöhnlichen Myrtenöl sehr ähnlichen Öls[1]).

Es ist dünnflüssig, von gelbgrüner Farbe und hat einen angenehmen, an Eucalyptus und Salbei erinnernden Geruch. d_{15° 0,8795; α_j + 23,5°.

Die Hauptmenge des Öls, etwa 75 %, siedet von 155 bis 157° (d 0,8635; α_j + 31,28°), hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und gibt mit Salzsäure ein bei 120° schmelzendes Monochlorhydrat. Nach dem Erhitzen dieser Fraktion auf 260 bis 270° entstand Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125 bis 126°). Hieraus geht hervor, daß der von 155 bis 157° siedende Kohlenwasserstoff d-α-Pinen ist.

Die um 176° siedende Fraktion (15 %) besteht aus Cineol, wie aus der Bildung des sich bei Bromzusatz in roten Kristallen aus der Petrolätherlösung abscheidenden Cineoldibromids $C_{10}H_{18}OBr_2$ dargetan wurde.

Etwa 10 % des Öls gehen bei der Destillation von 220 bis 280° über. Die Zusammensetzung dieses Anteils ist noch nicht festgestellt.

710. Öl von Eugenia jambolana.

Aus den „Jambul seeds" genannten Samen von *Eugenia jambolana* Lam., einer in Ostindien vorkommenden Myrtacee, isolierten F. B. Power und T. Callan[2]) 0,05 % flüchtiges Öl von den Eigenschaften: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9258, α_D — 5° 42′. Es hatte eine blaßgelbe Farbe und roch angenehm. Der Siedepunkt lag zwischen 145 und 155° (25 mm).

711. Öl von Eugenia apiculata.

Unter dem Namen *„Arrayan"* ist in Chile eine Droge bekannt, die sowohl gegen Diarrhöe als auch gegen Lungenleiden angewandt wird und sich unter den Einwohnern großer Beliebtheit erfreuen

---

[1]) Weiss, Arch. der Pharm. 226 (1888), 666.

[2]) Pharmaceutical Journ. 88 (1912), 414.

soll. Nach O. Tunmann[1]) sind es die jungen Blätter eines Bäumchens aus der Familie der Myrtaceen, *Eugenia apiculata* DC., ungefähr 15 mm lang und 10 mm breit. Sie enthalten außer einem glucosidartigen Gerbstoff auch ein ätherisches Öl, dem insbesondere die Heilwirkung zuerkannt wird. Schimmel & Co.[2]) verarbeiteten einen Posten derartiger Blätter und erhielten in einer Ausbeute von 1,27 % ein Öl von brauner Farbe, das im Geruch dem Myrtenöl ähnelte. Seine Konstanten waren folgende: d_{15° 0,8920, $\alpha_D + 12^\circ 40'$, n_{D20° 1,47821, S. Z. 5,5, E. Z. 25,8, E. Z. nach Actlg. 65,3, löslich in 0,5 und mehr Volumen 90 %igen Alkohols, aus der verdünnten Lösung scheidet sich Paraffin ab; in 10 Volumen 80 %igen Alkohols ist das Öl nicht löslich.

712. Öl von Eugenia occlusa.

Schimmel & Co.[3]) erhielten unter der Bezeichnung „Salamöl"[4]) ein Öl zugeschickt, das in einer Ausbeute von etwa 0,05 % aus den Blättern von *Eugenia occlusa* Kurz (*Syzygium occlusum* Miq.) hergestellt worden war. Diese Pflanze wird von den Javanern gesammelt und als Gewürz geschätzt. Das tiefbraune Öl schied bereits bei + 12° Kristalle (Paraffin?) aus und enthielt neben andern Aldehyden nicht unbedeutende Mengen von Citral. Das umkristallisierte Semicarbazon hatte den Schmelzpunkt 135°. Die Konstanten des Öls waren folgende: d_{15° 0,9567, $\alpha_D - 1^\circ 40'$, n_{D20° 1,48614, löslich in 0,5 und mehr Volumen 90 %igen Alkohols.

713. Öl von Eugenia Smithii.

A. E. Dawkins[5]) hat im Mai aus den Blättern von *Eugenia Smithii*[6]) 0,44 % eines blaßgelben Öls von durchdringendem

[1]) Pharm. Zentralh. **50** (1909), 887.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 135.

[3]) Ebenda April **1911**, 124.

[4]) In F. S. A. de Clercqs Nieuw plantkundig woordenboek voor Nederlandsch-Indië, Amsterdam 1910, S. 233, findet sich für *Salam*: *Eugenia polyantha* Wight.

[5]) Proceed. Royal Soc. of Victoria, Chem. Abstr. **1917**, II. 2715; Perfum. Record **8** (1917), 358.

[6]) Der Autorname ist im Referat nicht angegeben. Der Index Kewensis führt *Eugenia Smithii* Poir. und *E. Smithii* Spreng. = *E. buxifolia* Willd. auf. Vermutlich ist die von Dawkins untersuchte Pflanze *E. Smithii* Poir.

Geruch erhalten: $d_{15°}$ 0,866, α_D + 35°, $n_{D20°}$ 1,4701. Bei einer im Juli vorgenommenen Destillation betrug die Ausbeute 0,28 %. Das Öl zeigte: d 0,863, α_D + 34,6°, n_D 1,4675. Es enthielt 80 bis 90 % d-α-Pinen, 4 % Ester und 3,7 % Alkohole.

714. Öl von Eugenia uniflora.

Die Samen der in Brasilien als „*Pitanga amarella*" bekannten eßbaren Frucht von *Eugenia uniflora* L. (*Stenocalyx Michelii* Berg) liefern nach Th. Peckolt[1]) 0,043 % eines gelben ätherischen Öls von aromatischem, pfefferähnlichem Geruch und Geschmack. Aus den Blättern sind 0,140 % Öl vom spez. Gewicht $d_{15°}$ 0,963 erhalten worden.

715. Öl von Stenocalyx pitanga.

Die Blätter des Pitanga oder Ñangapire = *Stenocalyx pitanga* Berg oder *Eugenia pitanga* Berg Arech (Arescho?), einer in Südamerika einheimischen Myrtacee, enthalten nach den Untersuchungen von V. Coppetti und M. Gonzalez[2]) ein ätherisches Öl, das aus Citronellol, Geranylacetat, Geraniol, Cineol, Terpinen, Sesquiterpenen und Polyterpenen[3]) besteht. Die eupeptischen, digestiven und karminativen Eigenschaften der Blätter werden der Gegenwart des ätherischen Öls zugeschrieben.

716. Öl von Backhousia citriodora.

Herkunft. *Backhousia citriodora* F. v. M. ist ein australischer Baum, der wild ausschließlich zwischen Brisbane und Gympy (Queensland) vorkommt. Weil dieser Küstenstrich immer mehr andern Zwecken dienstbar gemacht wird, besteht die Gefahr der völligen Ausrottung[4]).

Nun hat man im Botanischen Garten von Sydney Versuche angestellt, die bewiesen, daß die Pflanze kultiviert werden kann. Sie wird aus Stecklingen oder Samen gezogen. Schon im zweiten Jahre können die Blätter abgeschnitten und destilliert werden[5]).

---

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **13** (1903), 130.

[2]) Anales Soc. española fis. quím. **20** (1923), 406. Nach Chem. Zentralblatt **1923**, III. 1170.

[3]) Angaben über den Nachweis dieser Verbindungen werden in dem Referat nicht gemacht.

[4]) R. C. Cowley, Chemist and Druggist **81** (1912), 523, 965.

[5]) Perfum. Record **10** (1919), 209.

Später hat E. Cheel diese *Backhousia*-Art in Ashfield angebaut, wobei er nach vierjähriger Kultur buschige und blätterreiche Pflanzen erhielt.

Wegen des hohen Gehalts des Öls an Citral hatte man eine Zeitlang gehofft, es mit Erfolg als Ausgangsmaterial für diesen Aldehyd benutzen zu können[1]. Bei der Destillation der frischen Blätter wurden Ausbeuten von 0,7[2] bis 1,2 %[3] erhalten.

Eigenschaften. Stark nach Citral riechendes Öl von gelblicher Farbe. d_{15° 0,891 bis 0,900; optisch inaktiv oder schwach, bis + 0,35° rechtsdrehend; n_{D20° 1,486 bis 1,488; löslich in ½ bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols; Citralgehalt 95 bis 97 %.

A. R. Penfold[3]) gewann aus den frischen Blättern 1,0 bis 1,2 % eines hellgelben, ausgezeichnet riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,8909 und 0,8920, α_D + 0,35° und + 0,25°, n_{D20° 1,4859 und 1,4852, löslich in 1 Vol. 70 %igen Alkohols. Citralgehalt (nach dem Sulfitverfahren von Burgess) 97 % und 95 %.

Zusammensetzung. Das Öl ist eins der ersten gewesen, in denen Citral nachgewiesen worden ist[4]. Außer diesem Aldehyd sind kleine Mengen von Verbindungen vorhanden, die dem Öl einen charakteristischen Nebengeruch geben[5].

717. Öl von Backhousia myrtifolia.

Herkunft und Eigenschaften. Durch Wasserdampfdestillation der in Currowan (Neusüdwales) und Lane Cove (nördlich Sydney) gesammelten Blätter und Zweige von *Backhousia myrtifolia* Hook. et Harv. erhielt A. R. Penfold[6] 0,22 bis 0,76 % eines hellbraunen, lieblich riechenden ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 1,0256 bis 1,0573, α + 0,7 bis + 1,8°, n_{D20° 1,5211 bis 1,5240, E. Z. 3,1 bis 4,5, E. Z. nach Actlg. 23,95 bis 30,14, löslich in 0,5 bis 0,8 Vol. 70 %igen Alkohols.

---

[1] Chemist and Druggist of Australasia **27** (1912), 271; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 121.

[2] R. C. Cowley, Chemist and Druggist **81** (1912), 523, 965.

[3] Technological Museum, Bull. Nr. 5, Sydney **1923**.

[4] Bericht von Schimmel & Co. April **1888**, 20 und Oktober **1888**, 17; vgl. auch ebenda April **1905**, 83.

[5] J. C. Umney u. C. T. Bennett, Chemist and Druggist **68** (1906), 738.

[6] Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **56** (1922), 125.

Zusammensetzung. Die fraktionierte Destillation lieferte bei 10 mm Druck folgende Fraktionen: 42 bis 139° 11%, 139 bis 148° 83%, Rückstand 6%. Die erste Fraktion enthielt anscheinend α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 109°) und einen nicht näher identifizierten Alkohol. Als Hauptbestandteil (75 bis 80%) wurde durch die allgemeine Analyse, das Molekulargewicht und die Methoxylbestimmung Elemicin nachgewiesen (Sdp. 144 bis 147° [10 mm]; $d_{15°}$ 1,0665; $n_{D20°}$ 1,5285; die Oxydation lieferte Trimethylgallussäure, Smp. 169 bis 170°, und Trimethylhomogallussäure, Smp. 119 bis 120°). Ferner waren in dem Öl geringe Mengen eines Sesquiterpens, eines Paraffins, Smp. 62 bis 63°, und eines Phenols (0,24 bis 0,5%) vorhanden.

718. Öl von Backhousia angustifolia.

Herkunft und Eigenschaften. Aus den getrockneten, in Eidsvold (Queensland) gesammelten Blättern und Zweigen von *Backhousia angustifolia* F. v. Müll. gewann A. R. Penfold[1]) 1,05% eines bräunlichorangefarbigen, angenehm riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 1,0272 bis 1,0414, $\alpha \pm 0$ bis $+1,56°$, $n_{D20°}$ 1,4973 bis 1,5086, löslich in 1 bis 1,4 Vol. 70%igen Alkohols, S. Z. 198,3 bis 203, E. Z. 207 bis 216,6, E. Z. nach Actlg. 225,7 bis 254, Phenolgehalt 75%.

Die kultivierte Pflanze lieferte zu verschiedenen Zeiten zwei verschiedene Öle: 1. 0,54% eines Öls, schwerer als Wasser, mit 60% Phenol, 2. 0,23% eines Öls, leichter als Wasser, mit 26% Phenol.

Zusammensetzung. Das Phenol ähnelte in seinen Eigenschaften dem Leptospermol[2]), hatte den Siedepunkt 122 bis 125° (10 mm) und anscheinend die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$. Es bildete Ammoniumverbindungen $C_{10}H_{17}O_3N$ (Smp. 135 bis 137° und 153°) und eine Kupferverbindung $(C_{10}H_{12}O_3)_2Cu$ (Smp. 193 bis 194°). Ferner enthielt das Öl d-α-Pinen (Semicarbazon der Pinonsäure, Smp. 207°), β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 121° [statt Smp. 126 bis 127°]), Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°), α-Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 113°), ein Sesquiterpen und ein Stearopten (wahrscheinlich ein Lacton, Smp. 118 bis 119°).

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 57 (1923), 300.

[2]) Siehe Öl von *Leptospermum flavescens*.

719. Öl von Backhousia sciadophora.

Herkunft und Eigenschaften. Aus den Blättern und Zweigen von *Backhousia sciadophora* F. v. Müll., einem kleinen, in Neusüdwales und Queensland verbreiteten Baume, erhielt A. R. Penfold[1]) durch Dampfdestillation 0,28 und 0,33% eines dunkelbraunen Öls mit folgenden Eigenschaften: d_{15° 0,8802 und 0,8799, $\alpha + 34{,}2^\circ$ und $+ 33{,}7^\circ$, unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols, E. Z. 14,64 und 27,52, E. Z. nach Actlg. 54,24 und 44,45.

Zusammensetzung. Das Öl enthielt 85% d-α-Pinen (Hydrochlorid, Smp. 126 bis 127°; Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 207°), ferner ein Sesquiterpen (wahrscheinlich Aromadendren, Farbreaktion mit Brom in Eisessig und Schwefelsäure), einen Sesquiterpenalkohol, ein Phenol und eine kleine Menge Caprylsäure als Ester (Silbersalz).

Die Eucalyptusöle.

Herkunft. Die durch ihren Reichtum an Arten — es sind etwa 400 — ausgezeichneten, in Australien einheimischen Eucalypten gehören zu den charakteristischsten Vertretern der dortigen Flora. Die Anspruchslosigkeit und der schnelle Wuchs sind die Veranlassung der erfolgreichen Anpflanzung der Eucalypten auch in andern Weltteilen gewesen. Besonders in sumpfigen, von Malaria heimgesuchten Gegenden leistet der Eucalyptusbaum durch rasches Austrocknen des Untergrundes große Dienste (vgl. bei Öl von *Eucalyptus globulus*), weshalb er auch den Namen Fieberheilbaum führt. Wie E. de Wildeman[2]) berichtet, tauchten in Europa die ersten Exemplare im botanischen Garten von Neapel am Anfang des 19. Jahrhunderts auf, die Bedeutung des Eucalyptus als Waldbaum wurde in Italien aber erst gegen das Ende der 60er Jahre des verflossenen Jahrhunderts erkannt. In Frankreich wurden die Eucalypten 1854 eingeführt und die

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 58 (1924), 113.

[2]) Notices sur des plantes utiles ou intéressantes de la flore du Congo, Brüssel 1903. I. 175—221.

Kultur allmählich von den Mittelmeerstrichen in die Grenzgebiete übertragen. Zur selben Zeit brachten die Franzosen den Baum, besonders *E. globulus,* nach ihren nordafrikanischen Besitzungen. Seit 1870 wird auch der Anbau von *E. rostrata* Schlecht. sehr intensiv betrieben, die andern Arten dagegen bilden mehr einen Bestandteil privater Gartenanpflanzungen und sind nur von beschränkter Bedeutung. In Ostinden, wo besonders die Nilgiriberge zu erwähnen sind, begann man mit dem Anbau 1863.

Auch in den englischen Kolonien Südafrikas gedeihen die Eucalypten, sowie in den englischen und deutschen Kolonien des tropischen Afrikas und im Kongostaat. In Niederkongo und Katanga hat man sich für *E. globulus* entschieden, in Deutsch-Ostafrika und Deutsch-Südwestafrika wurden Versuche mit vier Eucalyptusarten unternommen: *E. loxophleba* Benth., *E. redunca* Schau., *E. salmonophloia* F. v. M. und *E. salubris* F. v. M.

In Nordamerika, wohin der Eucalyptus gleich nach der Einführung in Frankreich gelangte, ist das Hauptverbreitungsgebiet Kalifornien. Auch in Mittelamerika (Guatemala) und Südamerika (Brasilien) findet der Baum günstige klimatische Bedingungen; ebenso im Kaukasus. Unter den Mittelmeerländern nimmt Spanien die erste Stelle ein, wo die Bäume seinerzeit in größeren Mengen gepflanzt wurden, um Grubenholz für die Rio-Tinto-Minen zu liefern.

In den meisten der genannten Länder hat man auch mit der Öl-Destillation angefangen und diese einige Zeit durchgeführt. Vielfach hat man aber die Überzeugung gewonnen, daß auf die Dauer gegen die australische Industrie auf dem Weltmarkt nicht aufzukommen ist.

Abgesehen von den Palmen, sind die Eucalypten wohl die nützlichsten Bäume der Erde; sie dienen als Schattenbäume, als Schutz für Pflanzungen gegen Wind, sie liefern Gummi, Harz, Honig, dienen als Nutzholz, Brennholz und zur Ölgewinnung. Infolge ihres schnellen Wachstums kann man in verhältnismäßig kurzer Zeit alle diese Nutzeffekte aus ihnen ziehen. In einigen Arten ist sogar, selbst in den Blättern, Kautschuk nachgewiesen.

Fast alle Eucalyptusarten führen in ihren Blättern ätherisches Öl, gewisse Arten sogar in ziemlich bedeutender Menge. Obgleich in den Eucalyptusölen sehr zahlreiche chemische Stoffe vorkommen, herrscht doch in ihrer Verteilung auf die einzelnen

Arten eine gewisse Regelmäßigkeit, ja auf die Hauptbestandteile der Öle kann man sogar nach R. T. Baker und H. G. Smith[1]) aus der Nervatur der Blätter Schlüsse ziehen. Sie unterscheiden hiernach hauptsächlich drei Gruppen. Das Öl der ersten Gruppe, deren Blätter eine dicke Mittelrippe und fast im Blattrand endigende Randadern haben, enthält hauptsächlich Pinen, aber kein Eucalyptol und Phellandren. Bei der zweiten, eucalyptolhaltigen Gruppe ist die Mittelrippe des Blattes weniger kräftig, auch treten die Randadern etwas vom Blattrand zurück. Die Äderung der Blätter der dritten Gruppe, deren Öl Phellandren enthält, ist ganz anders, die Mittelrippe ist sehr dünn, und es fehlt jede federartig erscheinende Verzweigung.

Diese Theorie wird indes nicht von allen Fachleuten angenommen. So vertritt J. H. Maiden[2]) die Ansicht, daß das ätherische Öl, ebenso wie Manna und Kino, kein wesentlicher, sondern ein akzessorischer und adaptierter Bestandteil ist, und daß es demgemäß nicht allein, sondern nur als Hilfsmittel bei der Diagnose verwandt werden dürfe; die botanische Klassifizierung zum Zweck der Nomenklatur der Genera, Species und Varietäten sei vielmehr auf morphologische Kennzeichen zu gründen. Nach diesen Grundsätzen ist auch das groß angelegte, mit vielen Tafeln ausgestattete, rein botanische Werk: „A critical revision of the genus Eucalyptus by J. H. Maiden, Sydney“, bearbeitet.

Gewinnung[3]). Die australische Eucalyptusöl-Industrie breitete sich von Victoria, wo sie von Bosisto begründet worden war (vgl. Bd. I, S. 182), zuerst nach Südaustralien, dann nach Tasmanien und nach Queensland aus. Die hauptächlichsten

---

[1]) A research on the Eucalypts especially in regard to their essential oils. 1. Aufl. Sydney 1902, 2. Aufl. Sydney 1920. Das ausführliche Werk ist der Bearbeitung der hier beschriebenen Eucalyptusöle zu Grunde gelegt. Die einzelnen Öle sind nach der von B. u. S. gewählten Einteilung angeordnet. Das sich im folgenden häufig wiederholende Zitat: „Research, S. ....“ bezieht sich auf die erste, „Research, II. Aufl. S. ....“ auf die zweite Auflage dieser ausführlichen, mit vielen Abbildungen versehenen Monographie.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **36** (1902), 315; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 29.

[3]) Eine Anleitung zur Gewinnung der Eucalyptusöle ist von A. R. Penfold unter dem Titel: „Guide to the extraction of Eucalyptus oils in the field, Sydney 1925, Technological Museum Bulletin Nr. 4“ herausgegeben worden.

Produktionsorte sind in Victoria Melbourne und Umgegend, die Ufer des Lake Hindmarsh und Bendigo; in Südaustralien Adelaide und Punelroo am Murray; in Queensland Brisbane, Gladstone, Rockhampton, Inghamstown und Wallaroo; auf Tasmanien Hobart und Spring Bay. Es bestanden um das Jahr 1920 herum in Australien gegen 200 Eucalyptusölfabriken, darunter etwa fünfzig auf der Känguru-Insel, sechs in Adelaide, vier auf Tasmanien, eine in Queensland[1]) und mehr als 100 in Victoria[2]).

Die Arten, deren Blätter jetzt am meisten destilliert werden, sind nach H. G. Smith[3]) *Eucalyptus polybractea, E. australiana* und *E. dives*. Technisch verwertet werden außerdem nach A. R. Penfold[4]) *E. phellandra, E. Macarthuri, E. citriodora, E. cneorifolia, E. elaeophora, E. sideroxylon, E. radiata, E. Consideneana, E. phlebophylla* und *E. australiana* var. *latifolia*.

Die zur Destillation verwendeten Blätter der einzelnen Arten werden nicht immer mit der notwendigen Sorgfalt getrennt gehalten, sodaß die Herkunftsbezeichnungen manchmal unzuverlässig sind.

Die Destillation wird im allgemeinen in ziemlich primitiver Weise ausgeführt. Vielfach werden viereckige, eiserne Behälter von 400 Gallonen (etwa 1500 l) Inhalt durch einen aufschraubbaren Deckel zu einer leicht transportablen Blase hergerichtet; ungefähr 22 cm vom Boden entfernt wird ein Siebboden angebracht, auf den das Destillationsmaterial zu liegen kommt, das durch das eingefüllte Wasser nicht berührt werden darf. Ein solcher Apparat wird durch freies Feuer geheizt; die abziehenden Dämpfe werden durch ein 5 cm weites Rohr in einen Kühler geleitet. Zuweilen findet man aber auch größere Blasen von 800 bis 2000 Gallonen, ja es gibt sogar noch größere, die bis 5000 Gallonen Inhalt haben. Diese sind aus Holz oder Zement hergestellt und werden natürlich mit Dampf betrieben, der in einem besonderen Dampfkessel erzeugt wird. In der Blase befinden sich Gestelle, auf denen man das Destillationsmaterial verteilt. Nach beendeter Destillation hebt man die Gestelle samt dem ausdestillierten

---

[1]) Chemist and Druggist of Australia. Nach Chemist and Druggist **92** (1920), 746.

[2]) Hardinge, Chemist and Druggist **99** (1923), 331.

[3]) Journ. Soc. chem. Industry **37** (1918), T. 272.

[4]) Siehe Anm. 3 auf S. 300.

Material mit Hilfe eines Kranes aus der Blase und verwendet das Laub sofort als Feuerungsmaterial[1]).

Als Vorlage dient häufig ein in geeigneter Weise vorgerichtetes altes Leinölfaß.

Die Destillationszeit richtet sich nach der Art des Destillationsgutes, und zwar rechnet man für *Eucalyptus australiana* 3 Stunden, für *Eucalyptus dives* 12 bis 14 Stunden und für *Eucalyptus phellandra* 6 bis 8 Stunden[2]).

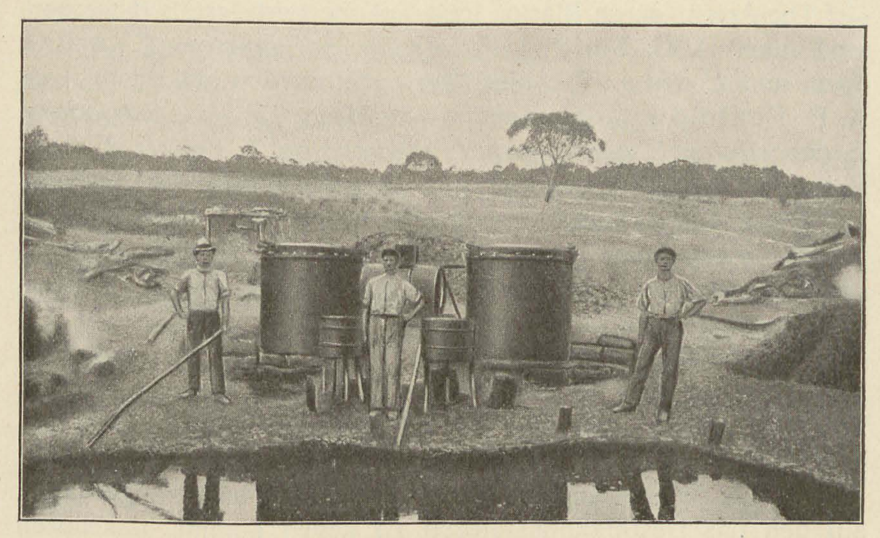


Fig. 20.
Destillation von *Eucalyptus dives*[3]).
Zwei Blasen von je 400 Gallonen Inhalt.

Das erhaltene Rohöl ist so, wie es aus der Blase kommt, nicht ohne weiteres zu gebrauchen, es muß zur Reinigung mit Natronlauge behandelt und rektifiziert werden, wobei die zum Husten reizenden (Aldehyde) und verseifbaren Körper entfernt werden. Die Zerstörung der leicht flüchtigen Aldehyde gelingt jedoch auf diese Weise nur unvollständig. Das erhaltene Rektifikat ist das gewöhnliche Eucalyptusöl des Handels. Zehn Prozent des ursprünglichen Öls bleiben bei dieser Bearbeitung in der Blase.

---

[1]) Perfum. Record 18 (1928), 462.

[2]) A. R. Penfold, Guide to the examination of commercial Eucalyptus oils. Technological Museum. Bull. No. 2. Sydney 1922.

[3]) Diese Abbildung sowie die auf S. 339 und 403 verdanke ich der Firma W. K. Burnside Pty. Ltd. in Melbourne.

zurück und bilden mit der Natronlauge eine Art Seife von tief dunkelbrauner Farbe und sirupartiger Konsistenz. Dieser Destillationsrückstand wird als „Eucalyptus tar" oder „Resin oil" als billiges Desinfektionsmittel oder zum Parfümieren von gewöhnlichen Seifen verwendet, häufig aber auch weggeworfen.

Die aus den Blättern der einzelnen Eucalyptusarten erzielten Ausbeuten sind sehr verschieden. Die umstehende Tabelle, die den Veröffentlichungen von Baker und Smith entnommen ist, gibt darüber Auskunft.

Die Produktion der andern Länder an Eucalyptusöl tritt gegenüber Australien sehr zurück. Am Ende des vorigen Jahrhunderts wurden in Algerien[1]) ziemlich bedeutende Mengen Globulusöl erzeugt, jetzt scheint man aber dort mit der Destillation ganz aufgehört zu haben. Auch das Öl, das eine Zeitlang von Portugal[2]) aus auf den Markt kam, ist wieder verschwunden. Dagegen liefert Spanien jetzt nicht unbedeutende Mengen Globulusöl, schätzungsweise jährlich 100000 kg. Kleinere Destillationen, die nur für den Verbrauch im eigenen Lande arbeiten, gibt es in Südfrankreich (siehe buntes Bild, S. 306/307), Italien[3]), in Indien am Nilgiri-Gebirge[4]), in Transvaal[5]) und in Mexiko[6]). In allen diesen Ländern liefert *Eucalyptus globulus* das Destillationsmaterial. In Kalifornien, wo eine Anzahl Eucalypten kultiviert werden[7]), gewinnt man, wenn die Globulusbäume ihres Holzes wegen gefällt werden, das Öl aus den Blättern[8]) in einer Ausbeute von 0,3 bis 0,8 %; es findet dort meist Verwendung zur Bereitung nicht offizineller pharmazeutischer Präparate, als Seifenparfüm und zur Aufbereitung von Erzen.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 24; Oktober **1901**, 22; April **1902**, 28.

[2]) Ebenda Oktober **1897**, 24; April **1904**, 45; Oktober **1904**, 27.

[3]) Chem.-Ztg. **30** (1906), 1083.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 18; April **1907**, 42. — Puran Singh, The Indian Forest Records **5** (1917), Nr. 8; Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 26. — Perfum. Record **14** (1923), 55.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 46; Oktober **1909**, 52.

[6]) Ebenda Oktober **1910**, 47.

[7]) N. D. Ingham, Bulletin Nr. 196 der landwirtsch. Versuchsstation in Berkeley; Journ. d'Agriculture tropicale **10** (1910), 91.

[8]) F. Rabak, Americ. Perfumer **5** (1910), 220. — W. Metcalf, University of California, College of Agriculture, Berkeley, Bull. Nr. 380, Nov. **1924**. Growth of Eucalyptus in California Plantations; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 50.

Tabelle der aus den Blättern und Zweigenden der verschiedenen *Eucalyptus*-Arten erhaltenen Ölausbeuten[1]), beginnend mit der niedrigsten und steigend bis zur höchsten.

	Ausbeute in %
E. obtusifolia, Thozetiana und *terminalis*	äußerst gering
„ *rubida*	0,0084
„ *fasciculosa*	0,02
„ *Planchoniana*	0,02
„ *gomphocephala*	0,03
„ *aggregata*	0,04
„ *nigra*	0,04
„ *siderophloia*	0,06
„ *corymbosa*	0,06
„ *rubida*	0,07
„ *acmenioides*	0,09
„ *albens*	0,10
„ *paniculata*	0,10
„ *capitellata*	0,11
„ *melanophloia*	0,11
„ *botryoides*	0,11
„ *pilularis*	0,11
„ *fastigata*	0,12
„ *ligustrina*	0,12
„ *intermedia*	0,13
„ *saligna*	0,13
„ *Irbyi*	0,15
„ *carnea*	0,16
„ *crebra*	0,16
„ *robusta*	0,16
„ *tessellaris*	0,16
„ *Dawsoni*	0,18
„ *angophoroides*	0,19
„ *acaciaeformis*	0,20
„ *intertexta*	0,20
„ *trachyphloia*	0,20
„ *Macarthuri*	0,21
„ *acervula*	0,22
„ *marginata*	0,22
„ *maculata*	0,23
„ *propinqua*	0,24
„ *paludosa*	0,24
„ *calophylla*	0,25
„ *patentinervis*	0,26
„ *saligna* var. *pallidivalvis*	bis 0,26

	Ausbeute in %
E. affinis	0,26
„ *Rydalensis*	0,26
„ *ovalifolia*	0,27
„ *rostrata*	0,27
„ *punctata* var. *didyma*	0,28
„ *macrorhyncha*	0,29
„ *Luehmanniana*	0,30
„ *stellulata*	0,30
„ *Fletcheri*	0,30
„ *Rudderi*	0,31
„ *Baeuerleni*	0,33
„ *alpina*	0,36
„ *hemilampra*	0,37
„ *Gullicki*	0,38
„ *Stuartiana*	0,40
„ *coerulea*	0,40
„ *santalifolia*	0,41
„ *sideroxylon* var. *pallens*	0,40
„ *resinifera*	0,42
„ *haemastoma*	0,44
„ *coriacea*	0,45
„ *eximia*	0,46
„ *Dalrympleana*	0,48
„ *microtheca*	0,48
„ *Rodwayi*	0,48
„ *tereticornis*	0,50
„ *Woollsiana*	0,50
„ *Sieberiana*	0,50
„ *megacarpa*	0,50
„ *stricta*	0,50
„ *nova-anglica*	0,51
„ *microcorys*	0,51
„ *nepeanensis*	0,52
„ *longifolia*	0,54
„ *virgata*	0,54
„ *viminalis*	0,55
„ *lactea*	0,56
„ *parramattensis*	0,57
„ *hemiphloia*	0,58
„ *ovalifolia* var. *lanceolata*	0,58
„ *citriodora*	0,58

[1]) Die Ausbeuten beziehen sich in der Regel auf reife und, soweit wie möglich, auf frische Blätter.

	Ausbeute in %
E. conica	0,59
„ *umbra*	0,60
„ *sideroxylon*	0,60
„ *Deanei*	0,60
„ *squamosa*	0,60
„ *laevopinea*	0,61
„ *Rossii*	0,61
„ *coccifera*	0,61
„ *coriacea*	0,61
„ *Behriana*	0,62
„ *cosmophylla*	0,62
„ *taeniola*	0,66
„ *Bridgesiana*	0,67
„ *quadrangulata*	0,68
„ *Gunnii*	0,68
„ *Marsdeni*	0,70
„ *viminalis* var. *a*	0,70
„ *obliqua*	0,70
„ *parvifolia*	0,70
„ *apiculata*	0,70
„ *eugenioides*	0,75
„ *elaeophora*	0,75
„ *populifolia*	0,76
„ *Seeana*	0,78
„ *tereticornis* var. *linearis*	0,78
„ *leucoxylon*	0,79
„ *citriodora*	0,80
„ *vernicosa*	0,80
„ *diversicolor*	0,80
„ *punctata*	0,80
„ *viminalis* var. *a*	0,80
„ *Moorei*	0,80
„ *piperita*	0,80
„ *regnans*	0,81
„ *Baileyana*	0,82
„ *exserta*	0,82
„ *platypus*	0,82
„ *Blaxlandi*	0,83
„ *polyanthemos*	0,83
„ *bicolor*	0,85
„ *dextropinea*	0,85
„ *campanulata*	0,85
„ *dealbata*	0,86
„ *Lehmanni*	0,86
„ *accendens*	0,87
„ *melliodora*	0,87
„ *unialata*	0,89
„ *gracilis*	0,90
„ *costata*	0,90

	Ausbeute in %
E. globulus	0,92
„ *tereticornis* var. *cineolifera*	0,92
„ *rostrata* var. *borealis*	0,94
„ *occidentalis*	0,95
„ *Bosistoana*	0,97
„ *Wilkinsoniana*	0,98
„ *fraxinoides*	0,98
„ *goniocalyx*	1,0
„ *dumosa*	1,00
„ *Perriniana*	1,00
„ *Maideni*	1,00
„ *viridis*	1,10
„ *maculosa*	1,10
„ *oleosa*	1,10
„ *Stuartiana* var. *cordata*	1,13
„ *urnigera*	1,13
„ *oreades*	1,20
„ *redunca*	1,20
„ *rudis*	1,20
„ *phlebophylla*	1,20
„ *cornuta*	1,20
„ *longicornis*	1,20
„ *Consideniana*	1,20
„ *cinerea*	1,20
„ *Andrewsi*	1,27
„ *Muelleri*	1,28
„ *camphora*	1,34
„ *salubris*	1,39
„ *uncinata*	1,40
„ *Risdoni*	1,40
„ *salmonophloia*	1,44
„ *vitrea*	1,50
„ *linearis*	1,50
„ *radiata*	1,60[1])
„ *pumila*	1,60
„ *amygdalina* var. *nitida*	1,60
„ *Morrisii*	1,65
„ *delegatensis*	1,70
„ *Smithii*	1,80
„ *amygdalina*	1,80
„ *cneorifolia*	1,81
„ *odorata*	1,87
„ *pulverulenta*	2,22
„ *cordata*	2,3
„ *Staigeriana*	2,48
„ *polybractea*	1,50 bis 2,50
„ *dives*	2,80
„ *phellandra*	3,50
„ *australiana*	3,50

[1]) Nach Penfold 2,3 bis 3 %.

Verwendung. Eucalyptusöl hat anfangs wohl eine ausschließlich medizinische Verwendung gefunden; es wurde, und wird auch heute noch, besonders in Hausmitteln, zu Einreibungen, zum Inhalieren, als Wurmmittel und zu ähnlichen Zwecken gebraucht. Die hierzu benötigten Mengen sind recht bedeutend, besonders in Australien, wo eine Flasche Eucalyptusöl in jedem Haushalt anzutreffen ist. In Europa werden zum pharmazeutischen Gebrauch die cineolreichen Öle, besonders Globulusöl, gegenüber den phellandrenhaltigen bevorzugt. Darüber, ob dem Cineol oder dem Phellandren oder andern Bestandteilen die pharmakologisch wirksamen Eigenschaften zukommen, herrschen noch Meinungsverschiedenheiten[1]). Eine Arbeit von C. Hall[2]) über den therapeutischen Wert der Eucalyptusöle, mit besondrer Berücksichtigung ihrer antiseptischen Eigenschaften, aus dem pathologischen Institut der Universität [Sydney, sei hier erwähnt.

Die wichtigsten Eucalyptusöle des Handels und ihre Bestandteile haben A. R. Penfold und R. Grant[3]) auf ihre keimtötenden Eigenschaften untersucht. Es zeigte sich, daß alle Rohöle, die Piperiton, Piperitol und aromatische Aldehyde enthielten, wie die Öle von *Eucalyptus dives, E. radiata, E. citriodora, E. Staigeriana,* wirksamer waren als die Cineol enthaltenden Öle, z. B. von *Eucalyptus polybractea, E. australiana, E. cneorifolia.* Besonderen Wert legen die Autoren dem Öle von *Eucalyptus radiata* als Desinfektionsmittel bei, da es wegen seines Piperitol- und Essigestergehaltes auch einen angenehmen Geruch hat.

Von den Bestandteilen der Eucalyptusöle hatten die Terpene, wie Pinen, Phellandren und Limonen, ferner die Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole wenig keimtötende Eigenschaften, während Ketone (Piperiton), Alkohole (Piperitol und Geraniol), aromatische und aliphatische Aldehyde (Cuminal, Citral und Citronellal) und Phenole (Australol) wirksamer waren.

Die Verbindungen und die Öle töteten in einer Konzentration von 1 % relativ mehr Keime als bei stärkeren Konzentrationen. Eine 1 %ige Suspension des Öls von *Eucalyptus dives* war 7 bis 8 mal wirksamer als Karbolsäure derselben Stärke.

[1]) Chemist and Druggist **76** (1910), 271, 669. — Evans Sons Lescher and Webb Ltd., Analytical Notes **1910**. — Chemist and Druggist of Australasia **27** (1912), 396. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 48; April **1911**, 67; April **1914**, 57. Die beiden letzten Literaturstellen beziehen sich auch auf die Verwendung des Eucalyptusöls bei Scharlach und Masern.

[2]) On Eucalyptus oils especially in relation to their bactericidal power. Parramatta, N. S. W. 1904; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 33.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **57** (1923), 60.



Eucalyptusdestillation in Südfrankreich.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

Durch Einnehmen größerer Mengen von Eucalyptusöl sind mehrfach recht unangenehme Vergiftungserscheinungen beobachtet worden[1]).

Über die Toxikologie des Eucalyptusöls handelt ein Artikel von J. MacPherson[2]). Demnach verursachen größere Mengen Eucalyptusöl, innerlich genommen, Brennen im Hals und Magen, Appetitverlust, schmerzhafte Verdauungsstörungen, Schlucken, Aufstoßen und Erbrechen eines gelblichen, wäßrigen Schleimes. Zunächst findet wahrscheinlich eine Reizung der Gefäße statt, wobei der Pulsschlag erhöht und verstärkt wird. Dann erfolgt Schwäche und schließlich Kollaps. Man nimmt an, daß das in manchen Eucalyptusölen vorhandene Phellandren[3]) sehr stark auf das Herz wirkt, deswegen schließt das britische Arzneibuch ausdrücklich alle Öle mit größerem Phellandrengehalt aus. Auf die Schleimhäute der Bronchien wirkt besonders beim Inhalieren entweder das Phellandren oder ein in dem Öl enthaltener Aldehyd reizend. Zum Beispiel gelten Butyl- und Valeraldehyd als schädliche Bestandteile. Bei zu starken Dosen kann der Tod durch Lähmung des Atmungszentrums eintreten. Auch wirken große Gaben nachteilig auf das Nervensystem, das Gehirn, Rückenmark und die Nieren. — Als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Eucalyptusöl empfiehlt MacPherson: Emetica (Zinksulfat, Chlornatrium, Ipecacuanha oder Senf), Übergießen des Kopfes mit kaltem Wasser, warme Packungen und Wärmflaschen, Ammoniak (innerlich und als Inhalation), Kaffee, Koffein (subkutan als Einspritzung), Strychnin, Whisky oder Branntwein und Inhalationen mit Sauerstoff.

Einen großen Teil des Eucalyptusöls verschlingt die Darstellung des Eucalyptols, aber noch größere Quantitäten wurden in den australischen Minen zum Trennen des Blei- und Zinksulfids von dem beigemengten Gestein konsumiert; da sich hierzu die phellandrenhaltigen Öle am besten eignen, so kommen dafür hauptsächlich die Öle von *Eucalyptus amygdalina, australiana* und *phellandra* in Betracht. Jetzt scheint aber das Eucalyptusöl aus dem Hüttenbetriebe mehr und mehr durch billigere Ersatzstoffe verdrängt zu werden[4]).

Zur Gewinnung von Δ^1-Menthenon-3 (Piperiton), das zur Thymol- und Mentholherstellung verwendet wird, dient in erster Linie das Öl von *E. dives*.

---

[1]) Auerbach, D. med. Wochenschr. **45** (1919), 1165. — Ebenda Spinner, **46** (1920), 389. — Witthauer, Klin. Wochenschr. **1** (1922), 1460. — Chesney, Lancet **210** (1926), 131. — Bull. Sciences pharmacol. **32** (1926), 544.

[2]) Medical Journ. of Australia vom 25. Juli **1925**. Nach Perfum. Record **16** (1925), 408.

[3]) Im Globulusöl ist kein Phellandren enthalten.

[4]) Penfold, Perfum. Record **17** (1926), 214.

Nicht zu unterschätzen sind auch die Mengen, besonders der billigen, phellandrenhaltigen Öle, die zum Parfümieren von gewöhnlichen Haushaltungsseifen verbraucht werden.

Schließlich sei noch auf die Verwendung von Eucalyptusöl im Gemisch mit Gasolin als Betriebsstoff für Kraftwagen[1]) hingewiesen.

Verfälschung. Da sich in den australischen Produktionsgebieten, wie schon erwähnt, selten einzelne Arten rein, d. h. unvermischt mit andern finden, so sind die Handelsöle so gut wie nie die Destillate einer Species. Häufig wird es dann noch

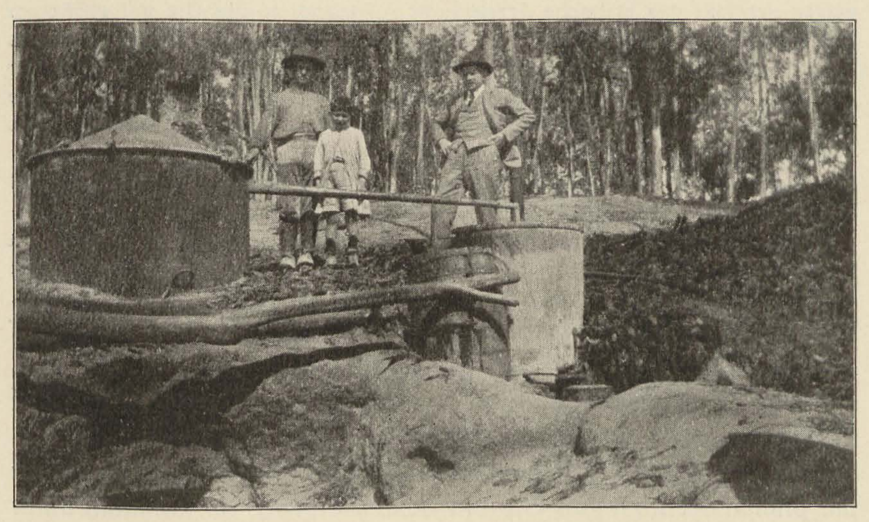


Fig. 21.
Destillation in einem spanischen Eucalyptuswald.

vorkommen, daß einzelne Ölsorten entweder zur Erzielung eines bestimmten Eucalyptolgehalts oder zur Verbilligung miteinander verschnitten werden. Da bei den cineolhaltigen Ölen allgemein der Cineolgehalt als Wertmesser für das Öl gilt, so ist eine quantitative Bestimmung des Cineols bei der Begutachtung unerläßlich. Die hierbei gebräuchlichen Verfahren sind im I. Bande S. 765 beschrieben.

Eigentliche Verfälschungen wurden wegen des niedrigen Preises des Eucalyptusöls selten beobachtet; erst in der Kriegs-

[1]) Dyer, Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), 818.

und Nachkriegszeit hat man verschiedentlich solche mit Campheröl oder von Abfallprodukten der Terpineoldarstellung festgestellt. Siehe hierüber unter Öl von *Eucalyptus globulus.*

Ausfuhr. Die amtliche Handelsstatistik gibt nach H. Zander[1]) für die Ausfuhr aus Australien folgende Zahlen an:

1920/21 . . .	414000 kg netto	1924/25 . . .	377000 kg netto
1921/22 . . .	143000 „ „	1925/26 . . .	408000 „ „
1922/23 . . .	221000 „ „	1926/27 . . .	322000 „ „ [2])
1923/24 . . .	330000 „ „		

Die Ausfuhrmengen der letztgenannten 3 Jahre verteilen sich auf die einzelnen Landesteile[2]):

	1924/25	1925/26	1926/27
Neusüdwales . . .	132210 lbs.	103086 lbs.	88020 lbs.
Victoria	686700 „	778959 „	612027 „
Queensland . . .	117 „	3142 „	603 „
Südaustralien . . .	7821 „	7352 „	8109 „
Westaustralien . .	675 „	4023 „	207 „
Insgesamt:	827523 lbs.	896562 lbs.	708966 lbs.

Von der Ausfuhr des Jahres 1927 gingen 48,6 % nach England, 20 % nach den Vereinigten Staaten und 15,2 % nach Deutschland[3]).

Auf die australische Produktion an Eucalyptusölen, über die es keine amtlichen Angaben gibt, lassen die Ausfuhrzahlen keine Schlüsse zu. Jedenfalls ist der Verbrauch im Lande selbst ziemlich bedeutend.

Wie bereits erwähnt, schätzte man die Produktion Spaniens im Jahre 1928 auf 100000 kg.

EINTEILUNG DER EUCALYPTUSÖLE.

Im folgenden sind die einzelnen Öle in der von Baker und Smith vorgeschlagenen und auch in der II. Auflage (1920) ihres mehrfach erwähnten Werkes durchgeführten Einteilung

[1]) Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 249.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 43.

[3]) Perfum. Record **19** (1928), 499.

angeordnet. Dabei sind die Öle in folgende Gruppen[1]) eingereiht:

I. Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Pinen bestehen und kein oder wenig Cineol enthalten.

II. Öle, die hauptsächlich aus Pinen und Cineol bestehen, deren Cineolgehalt aber nicht mehr als 40 % beträgt. Phellandren und Aromadendral[2]) sind abwesend.

IIIa. Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Cineol und Pinen bestehen, und deren Cineolgehalt zwischen 40 und 55 % beträgt. Aromadendral kommt in ihnen selten vor.

IIIb. Öle, die mehr als 55 % Cineol und viel Pinen, aber weder Phellandren noch Aromadendral enthalten.

IVa. Öle mit über 40 % Cineol, die kein Phellandren, aber wenig Pinen und Aromadendral enthalten.

IVb. Öle mit über 40 % Cineol und wenig Phellandren.

V. Öle, die aus Pinen, Cineol und Aromadendral bestehen, und in denen nicht mehr als 40 % Cineol und meist kein Phellandren enthalten ist.

VI. Öle, die hauptsächlich aus Pinen, Phellandren und Cineol (bis zu 40 %) bestehen.

VIIa. Öle, die hauptsächlich aus Phellandren und Piperiton bestehen und in denen nicht mehr als 40 % Cineol vorkommt.

VIIb. Öle, hauptsächlich aus Phellandren und Piperiton bestehend, in denen kein oder nur wenig Cineol enthalten ist.

VIII. Diese Gruppe umfaßt alle Öle, die sich nicht in den übrigen Gruppen unterbringen lassen. Cineol fehlt meist ganz.

---

[1]) Die Einreihung der Öle in die einzelnen Abteilungen ist häufig nicht einwandfrei durchführbar. Man wird ab und zu Öle finden, die, streng genommen, einer andern Gruppe zugewiesen werden müßten.

[2]) Als Aromadendral bezeichnen Baker und Smith sowohl das Gemisch der meist zusammen vorkommenden Aldehyde Cuminaldehyd und Cryptal als auch die einzelnen Aldehyde. Nach Penfold und Simonsen (Journ. chem. Soc. **1930**, 403) ist Cryptal 4-Isopropyl-Δ^2-cyclohexanal.

Gruppe I.

Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Pinen bestehen und kein oder wenig Cineol enthalten.

720. Öl von Eucalyptus calophylla.

Eucalyptus calophylla R. Br. („Red gum") bewohnt nach Baker und Smith[1]) Westaustralien und zeigt in seinem Habitus große Übereinstimmung mit den „Bloodwoods" des östlichen Australiens. Das Öl wurde in einer Ausbeute von 0,248 % gewonnen, es war im Rohzustand dunkelrot und hatte die Eigenschaften: d_{15° 0,8756, $\alpha_D + 22,9^\circ$, n_{D16° 1,4788, V. Z. 10,51, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols[2]). Den überwiegenden Bestandteil des Öls bildet d-Pinen. Cymol ist, den Konstanten und dem Geruch nach zu urteilen, zugegen, ferner Aromadendren sowie eine Spur Cineol und kleine Mengen von Essigsäureestern. Phellandren, Aromadendral und Piperiton fehlen.

721. Öl von Eucalyptus diversicolor.

Der Westaustralien bewohnende, dort „Karri" genannte *Eucalyptus diversicolor* F. v. M. (*E. colossea* F. v. M.)[3]) erreicht zuweilen die ansehnliche Höhe von mehr als 400 Fuß. Er ist auch auf Ceylon und in Algerien angepflanzt worden[4]). Das hell citronengelbe Öl wurde von Baker und Smith[5]) in einer Ausbeute von 0,83 bis 1,1 % gewonnen. d_{15° 0,8948 bis 0,9145; $\alpha_D + 20,5$ bis $+ 30,1^\circ$; n_{D20° 1,4671 bis 1,4748; V. Z. 41 bis 53,2; E. Z. nach Actlg. 83,8 bis 101,5; löslich in 1 bis 4 Vol. 80 %igen Alkohols. Es besteht in der Hauptsache aus d-Pinen mit wenig Cineol, freiem Terpineol (Phenylurethan, Smp. 111°)

---

[1]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 356.

[2]) Die Angaben von Baker und Smith über die Löslichkeit der Öle in Alkohol beziehen sich auf Gewichtsprozente.

[3]) Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 298.

[4]) Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 198.

[5]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 356. — Research, II. Aufl. S. 29.

und wahrscheinlich Geraniol (Geruch). Die Ester sind Butylbutyrat und die Essigsäure- und Buttersäureester der obengenannten Alkohole.

W. P. Wilkinson[1], der das Öl schon früher untersucht hatte, gibt als Konstanten an: $d_{15°}$ 0,924, $[\alpha]_D + 9,7°$.

722. Öl von Eucalyptus tessellaris.

Eucalyptus tessellaris F. v. M. (*E. Hookeri* F. v. M.) kommt an der Nordküste und im nördlichen Binnenlande von Neusüdwales, ferner in Queensland, Südaustralien und im nördlichen Teil Australiens vor. Er wird „Moreton bay ash" oder „Carbene" genannt. Die Blätter enthalten 0,162 % Öl[2]. $d_{15°}$ 0,8757; $d_{16°}$ 0,8962[3]; $[\alpha]_D + 9,82°$; $n_{D16°}$ 1,4881[3]; S. Z. 0,8; E. Z. 5,4; mit Trübung löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Das deutlich nach Cymol riechende Destillat enthält Pinen, eine geringe Menge Cineol und Aromadendren. Phellandren wurde nicht gefunden.

723. Öl von Eucalyptus trachyphloia.

Eucalyptus trachyphloia F. v. M.[4], eine der „Bloodwood" genannten Arten, wächst an einigen Stellen in Neusüdwales und in Queensland. Seine Blätter enthalten 0,07 bis 0,2 % Öl, dessen Geruch gleichzeitig an Terpentin- und Zimtöl erinnert. $d_{15°}$ 0,8873 bis 0,8929; $\alpha_D + 8,4$ bis $+ 9,8°$; $n_{D16°}$ 1,4901[5]; S. Z. 1,08; E. Z. 2,05; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Die Hauptbestandteile des Öls sind Pinen und Aromadendren. Außerdem wurden Aromadendral und eine Spur Cineol, nicht aber Phellandren aufgefunden.

---

[1]) Proceed. Royal Soc. of Victoria **1893**, 198.

[2]) Research, S. 22. — Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 28.

[3]) Smith, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **39** (1905), 46; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 26. In dieser Arbeit sind die Löslichkeit und das Brechungsvermögen einer Reihe Eucalyptusöle beschrieben und es ist versucht worden, die Öle nach diesen Eigenschaften zu klassifizieren. Die in der II. Aufl. des „Research" angegebenen Brechungsindices weichen meist von den von Smith angeführten stark ab.

[4]) Research, II. Aufl. S. 32.

[5]) Smith, *loc. cit.* 46.

724. Öl von Eucalyptus corymbosa.

Der gleichfalls „Bloodwood" genannte *Eucalyptus corymbosa* Sm. ist ein leicht erkennbarer, hoch aufwachsender Baum, der sich in den Küstengebieten von Neusüdwales, sowie in Victoria, Queensland und Nordaustralien findet[1]). Die Blätter liefern nur 0,06 % hellgelbes Öl: d_{15° 0,883, d 0,881[2]), d_{16° 0,8867[3]), $[\alpha]_D - 9{,}5^\circ$, n_{D16° 1,4895[3]), S. Z. 1,8, E. Z. 2, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es besteht zum größten Teil aus Pinen, enthält nur wenig Cineol, kein Phellandren[1]) und etwas Aromadendral[3]). Nach den Angaben von Wittstein und Müller riecht das Öl schwach nach Citronen und Rosen (?) und hat einen bittern, etwas campherartigen Geschmack[2]). Es ist nach Schimmel & Co.[4]) stark cineolhaltig.

725. Öl von Eucalyptus intermedia.

„Bloodwood" oder „Bastard bloodwood" wird *Eucalyptus intermedia* R. T. Baker, eine an einzelnen Stellen in Neusüdwales vorkommende Art, genannt. Das Öl (Ausbeute 0,125 %) ist eine bernsteingelbe, schwach riechende Flüssigkeit von der Dichte 0,8829 bis 0,8881 bei 15°; $[\alpha]_D + 11{,}2$ bis $+ 13{,}7^\circ$; n_{D16° 1,4878[3]); S. Z. 1,1; E. Z. 1,4 bis 3,8. Es besteht hauptsächlich aus Pinen, enthält eine Spur Cineol, vielleicht Aromadendral[3]), aber kein Phellandren[5]).

726. Öl von Eucalyptus eximia.

Im Küstengebirge von Neusüdwales kommt der „White" oder „Yellow bloodwood" genannte *Eucalyptus eximia* Schau. vor. Seine Blätter liefern 0,462 %, im Rohzustand hell orangebraunes, nach Terpentin riechendes Öl (d_{15° 0,8998; $[\alpha]_D + 32{,}01^\circ$; n_{D16° 1,4889[3]); S. Z. 1,1; E. Z. 3,4), das keine klare Lösung mit 10 Vol. 80 %igen Alkohols gibt und fast nur aus Pinen und Aromadendren besteht. Weder Cineol noch Phellandren sind darin enthalten[6]).

[1]) Research, S. 25. — Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[2]) J. H. Maiden, The useful native plants of Australia. London und Sydney, 1889, S. 266.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[5]) Research, S. 27.

[6]) Ebenda S. 28, 246.

727. Öl von Eucalyptus botryoides.

Eucalyptus botryoides Sm. (*E. platypoda* Cav.) findet sich in den Küstengebieten von Victoria bis Queensland, wo er „Bastard mahogany" oder „Bangalay" genannt wird. Das Öl (Ausbeute 0,106 %) riecht nach den Angaben von Baker und Smith[1]) nicht angenehm. Es ist eine leicht bewegliche, im Rohzustand rötlichbraune Flüssigkeit, die als Hauptbestandteil d-α-Pinen, außerdem Aromadendren und Spuren Cineol, nicht aber Phellandren enthält. Das Pinen wurde durch sein Nitrosochlorid gekennzeichnet. Die Konstanten des Öls (an 2 Mustern bestimmt) sind: d_{15° 0,8778 und 0,8774, n_{D16° 1,4787[2]), S. Z. 7,3 und 4,1, E. Z. 14,1 und 11,1, löslich in 7 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols. 87 % des Öls siedeten zwischen 161 und 190°; $[\alpha]_D + 27,2°$.

728. Öl von Eucalyptus robusta.

Die Blätter von *Eucalyptus robusta* Sm. (*E. rostrata* Cav.) („Swamp mahogany"), einer die Küste von Victoria bis Queensland bewohnenden Art, liefern 0,161 % Öl. Das Rohprodukt ist rot gefärbt und riecht terpentinähnlich: d_{15° 0,8777, $[\alpha]_D + 4,56°$, n_{D16° 1,4801[3]), S. Z. 2,7, E. Z. 6,4, löslich in 8 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl besteht zum größten Teil aus Pinen, ferner aus Aromadendren[3]), sowie Spuren Cineol und Phellandren[4]).

729. Öl von Eucalyptus saligna.

Eucalyptus saligna Sm., „Sydney blue Gum", ist ein stattlicher Baum der Küsten-Distrikte von Neusüdwales. Bei der Destillation lieferten die Blätter 0,015 bis 0,22 % Öl von unangenehmem (wahrscheinlich durch Baldriansäure verursachten) Geruch. d_{15° 0,8731 bis 0,8846; $\alpha_D + 1,1°$; n_{D20° 1,4789 bis 1,4795; V. Z. 26,2 bis 35,5°; E. Z. nach Actlg. 57; löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile sind viel Pinen und Cymol, Sesquiterpene und Ester[5]).

---

[1]) Research, S. 29.
[2]) Smith, *loc. cit.* 45.
[3]) Smith, *loc. cit.* 47.
[4]) Research, S. 31.
[5]) Ebenda, II. Aufl. S. 41.

730. Öl von Eucalyptus saligna var. pallidivalvis.

„Flooded gum" nennt man *Eucalyptus saligna* Sm. var. *pallidivalvis* Baker et Smith, einen an verschiedenen Stellen in Neusüdwales vorkommenden Baum. Das in einer Ausbeute von 0,121 bis 0,255 % destillierte, dunkelrote Öl[1]) zeigt die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8860 bis 0,8937, $[\alpha]_D$ + 37,14 bis + 39,59°, S. Z. 9,9, E. Z. 19, E. Z. nach Actlg. 56,04, löslich in 7 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols. Der wichtigste Bestandteil ist d-α-Pinen (durch das Nitrosochlorid charakterisiert), außerdem kommen in dem Öl Eudesmiasäureamylester, wenig Cineol, sowie ein freier Alkohol und ein Valeriansäureester vor; Phellandren ist nicht zugegen[2]).

731. Öl von Eucalyptus nova-anglica.

Herkunft. *Eucalyptus nova-anglica* Deane et Maiden, ein in Neusüdwales, besonders im New-England-Distrikt weit verbreiteter Baum, heißt dort „Black peppermint" oder „Broadsuckered peppermint", obgleich das Öl keinen nach Pfefferminze riechenden Bestandteil enthält[3]).

Eigenschaften. Das Öl hat eine dunkle Farbe und riecht deutlich nach Terpentin: $d_{15°}$ 0,907, $[\alpha]_D$ + 16°, $n_{D16°}$ 1,4900[4]), S. Z. 3,3, E. Z. 1,8, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 % igen Alkohols. In einer späteren Veröffentlichung[5]) werden folgende Konstanten angegeben: $d_{15°}$ 0,9221 bis 0,9301, α_D + 0,9 bis + 5,8°, $n_{D15°}$ 1,4892 bis $n_{D20°}$ 1,4932, V. Z. 5,7 bis 6,9.

Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil des Öls ist Pinen[3]). Phellandren ist zuweilen in sehr kleiner Menge vorhanden, der Cineolgehalt ist gering. Außerdem enthält das Öl einen Sesquiterpenalkohol und viel Aromadendren[5]).

---

[1]) Die rote Farbe der meisten rohen Eucalyptusöle wird durch das Eisen der Destillationsblasen verursacht, das durch die in den Ölen anwesende freie Säure gelöst wird.

[2]) Research, S. 32, 249, 251.

[3]) Ebenda, S. 34, 246.

[4]) Smith, *loc. cit.* 46.

[5]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 285; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 60.

Wie L. H. Briggs und W. F. Short[1]) fanden, ist der Sesquiterpenalkohol[2]) Eudesmol. Durch Kochen der zwischen 149,5 und 154,5° (9,7 mm) siedenden Fraktion des Öls mit alkoholischer Kalilauge und darauffolgende Destillation erhielten die Verfasser die Fraktion vom Sdp. 148,5 bis 149,5° (10 mm), aus der durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton Eudesmol $C_{15}H_{26}O$ (Smp. 80°; $[\alpha]_{5780}^{22}$ + 0,94° in 25,6 %iger Chloroformlösung; $n_{D22°}$ 1,5051) gewonnen wurde. Behandlung des in Eisessig gelösten Alkohols mit Chlorwasserstoff bei —10° lieferte Eudesmendihydrochlorid $C_{15}H_{26}Cl_2$ (Smp. 79,5 bis 80°). Die Dehydratation des Alkohols mit 90 %iger Ameisensäure ergab Eudesmen (Sdp. 126,5 bis 127° [10 mm]), woraus durch Erhitzen mit gepulvertem Selen Eudalin (Pikrat, Smp. 91,5°) erhalten wurde.

Aus der sesquiterpenhaltigen Fraktion des Öls gewannen Briggs und Short[3]) durch wiederholtes Fraktionieren über Kalium-Natriumgemisch im Vakuum die Fraktionen: Sdp. 121° (10 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9116, $[\alpha]_{577}^{20°}$ —6,1°, $n_{D20°}$ 1,4978, $[R_L]_D$ 65,58 und Sdp. 121 bis 121,4° (10 mm), $d_{4°}^{17°}$ 0,9157, $[\alpha]_{577}^{20°}$ ±0, $n_{D17°}$ 1,4993, $[R_L]_D$ 65,44. Die Fraktionen entsprachen auf Grund der Elementaranalyse einem tricyclischen Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Aromadendren). Durch erschöpfende Hydrierung der beiden Fraktionen nach Skita und auch nach Paal wurde Dihydroaromadendren $C_{15}H_{26}$ (Sdp. 121 bis 122° [10 mm] und Sdp. 115 bis 116° [8 bis 9 mm]) erhalten. Dehydrieren des Aromadendrens mit Schwefel ergab ein tiefblaues Öl (Sdp. 122 bis 165° [12 mm]), aus dem kein Naphthalinkohlenwasserstoff, aber eine geringe Menge eines schwarzen Pikrates (Smp. 114 bis 116°; vielleicht identisch mit Eucazulenpikrat) gewonnen werden konnte. Bei der Ozonisation des in Eisessig gelösten Aromadendrens wurde ein Keton $C_{14}H_{22}O$ (Aromadendron genannt; Smp. 80 bis 81°; Oxim, Smp. 103°; Semicarbazon, Smp. 189,5 bis 190,5° unter Zersetzung) erhalten. Aus den Untersuchungen der Verfasser geht hervor, daß Aromadendren wahrscheinlich einen Cyclohexanring mit 2 Brücken enthält und in der Struktur z. B. dem α-Santalen ähnelt. Der Ozonisationsversuch zeigte die Anwesenheit der Gruppe $\cdot C \cdot C(:CH_2) \cdot C \cdot$ an.

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 47 (1928), T. 323.
[2]) Research, II. Aufl. S. 46.
[3]) Journ. chem. Soc. 1928, 2524.

732. Öl von Eucalyptus acaciaeformis.

Eucalyptus acaciaeformis Deane et Maiden wird „Red" oder „Narrow-leaved peppermint" genannt. Er ist über Neuengland (Neusüdwales) weit verbreitet. Die Blätter lieferten Baker und Smith[1]) 0,197 % Öl, das im Rohzustand von brauner Farbe und terpentinartigem Geruch war: d_{15° 0,8864, $\alpha_D + 35,7^\circ$, n_{D20° 1,4713, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Sein Hauptbestandteil ist d-Pinen. Außerdem enthält es Aromadendren, sowie wahrscheinlich Geranylacetat.

733. Öl von Eucalyptus rydalensis.

Eucalyptus rydalensis Baker et Smith, „Swamp gum", ist ein mittelhoher, ziemlich seltener, in Neusüdwales vorkommender Baum. Die aus Rydal, N. S. W., stammenden Blätter lieferten 0,26 % Öl. d_{15° 0,8854; $\alpha_D + 24,7^\circ$; n_{D20° 1,4717; V. Z. 44; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthält als Hauptbestandteil d-Pinen, ferner Sesquiterpen und sehr wenig Cineol. Der Ester besteht hauptsächlich aus Geranylacetat[2]).

734. Öl von Eucalyptus carnea.

Die Blätter von *Eucalyptus carnea* (*E. umbra* R. T. Baker part.), einer von R. T. Baker[3]) beschriebenen Art, deren Vorkommen sich auf Neusüdwales beschränkt, liefern 0,155 bis 0,169 % Öl. d_{15° 0,8901 bis 0,8963; $\alpha_D + 37,2$ bis $+ 39,0^\circ$; n_{D20° 1,4681; V. Z. 35,29 bis 35,8; löslich in 7 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile sind d-Pinen, wenig Cineol, d-Terpinylacetat und wahrscheinlich auch -valerianat (Phenylurethan, Smp. 110°)[4]).

735. Öl von Eucalyptus dextropinea.

Zu den „Stringybarks" gehört der stellenweise in Neusüdwales vorkommende *Eucalyptus dextropinea* R. T. Baker,

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 271; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 59.

[2]) Research, II. Aufl. S. 48.

[3]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1906**, 303; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 42.

[4]) Research, II. Aufl. S. 49.

dessen Öl von Baker und Smith[1]) in einer Ausbeute von 0,825 bis 0,850 % aus den frischen Blättern dargestellt wurde. Das tief rot gefärbte, stark rechts drehende Rohöl hat das spez. Gewicht 0,8743 bis 0,8763 bei 17°; $n_{D16°}$ 1,4741[2]); V. Z. 22,9; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Für ein später dargestelltes Öl (Ausbeute 1,02 %) geben die Autoren[3]) folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,8831, $\alpha_D + 24,2°$, $n_{D21°}$ 1,4688, V. Z. 22,1, löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation waren die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8698, $\alpha_D + 24,4°$, $n_{D22°}$ 1,4647. Bei der fraktionierten Destillation gingen über: von 156 bis 162° 62 %, von 162 bis 172° 25 %[4]).

Fast das gesamte Öl besteht aus d-α-Pinen. Die schließlich von 156 bis 157° siedende Hauptfraktion hatte das spez. Gewicht $d_{16°}^{18°}$ 0,8629; $[\alpha]_D + 41,2°$ bei 18°. Zum Nachweis des α-Pinens wurden das Nitrosochlorid (Smp. 103°), das Nitrosopinen (Smp. 128 bis 129°), ferner Terpinhydrat sowie Pinenmonochlorhydrat (Smp. 121 bis 124°) dargestellt.

Außer α-Pinen enthält das Öl kleine Mengen von Cineol, das durch das Verhalten der höher siedenden Anteile gegen Jodol und Brom erkannt wurde, sowie 3,7 % Geranylacetat[2]).

736. Öl von Eucalyptus nigra.

Eucalyptus nigra R. T. Baker („Black stringybark") bewohnt einen großen Teil von Neusüdwales. Die Ölausbeute ist sehr gering; Baker und Smith[5]) erhielten aus den Blättern nur 0,041 % Öl, das bernsteingelb war und nicht mehr als 5 % Cineol, große Mengen l-Pinen, aber kein Phellandren enthielt; $d_{15°}$ 0,8744; $\alpha_D - 34°$; $n_{D16°}$ 1,4706; V. Z. 7,2; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N.S.W. **32** (1898), 195. — Research, S. 38, 238.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S.W. **45** (1911), 283; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 60.

[4]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S.W. **32** (1898), 195. — Research, S. 38, 238.

[5]) Research, II. Aufl. S. 53.

737. Öl von Eucalyptus laevopinea.

Aus den frischen Blättern des nur an wenigen Orten in Neusüdwales beobachteten *Eucalyptus laevopinea* R. T. Baker („Silvertop stringybark“) gewannen Baker und Smith[1]) 0,57 bis 0,66 % Öl. $d_{15°}$ 0,8755 bis 0,8875; α_D —30,7 bis —37,8°; $n_{D20°}$ 1,4692 bis 1,4704; V. Z. 7 bis 11,06. Nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Beim Fraktionieren wurden aufgefangen: von 157 bis 164° 60 %, von 164 bis 172° 28 %. Während das Öl von *Eucalyptus dextropinea* fast ganz aus d-α-Pinen zusammengesetzt ist, besteht das von *E. laevopinea* größtenteils aus l-α-Pinen. Die Fraktion vom Sdp. 157 bis 158°, die wohl als ziemlich reines Pinen angesehen werden kann, hatte das spez. Gewicht 0,8626 bei $\frac{19°}{16°}$; $[\alpha]_D$ — 48,63°. Zur Charakterisierung wurden dieselben Derivate dargestellt wie bei dem Öl von *Eucalyptus dextropinea*. Außer l-Pinen enthält das Öl 5 bis 13 % Cineol.

738. Öl von Eucalyptus phlebophylla.

Das Öl von *Eucalyptus phlebophylla* F. v. M. („Cabbage“ oder „Weeping gum“) ist von Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von rund 1 % destilliert worden. $d_{15°}$ 0,8766 bis 0,8925; α_D —22,4 bis —32,5°; $n_{D15°}$ 1,4702; $n_{D18°}$ 1,4761; V. Z. 3,2. 50 bis 60 % l-α-Pinen (Nitrosochlorid), 9 bis 11 % Cineol, sowie Phellandren, Eudesmol wurden in diesen Ölen festgestellt.

Später ist das Öl in einer Ausbeute von 1,45 % von A. R. Penfold[3]) dargestellt worden: $d_{15°}$ 0,9132; α_D — 19,1°; $n_{D20°}$ 1,4836; V. Z. 4; E. Z. nach Actlg. 101,8. Diese hohe E. Z. ließ auf einen ziemlich großen Gehalt an Eudesmol schließen, das denn auch durch Destillation abgeschieden und in kristallinischem Zustand erhalten wurde. Das gereinigte Eudesmol schmolz bei 79 bis 80° und hatte $[\alpha]_D$ + 27,07°. Bei dieser Gelegenheit wurde auch ein außerordentlich hochdrehendes l-Pinen gewonnen, von der spezif. Drehung $[\alpha]_D$ — 50,18°.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S.W. 32 (1898), 202; 45 (1911), 278. — Research, II. Aufl. S. 54.

[2]) A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 27.

[3]) Research, II. Aufl. S. 59.

Nicht immer ist der Gehalt an Eudesmol so hoch wie bei dem obigen Öl. Schimmel & Co.[1]) untersuchten ein solches von blaßgelber Farbe und verhältnismäßig schwachem, ziemlich ausdruckslosem Geruch. d_{15° 0,8736; α_D — 36° 9′; n_{D20° 1,46757; löslich in 4,3 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols; S. Z. 0,4; E. Z. 3,7; E. Z. nach Actlg. 20,5. Der Hauptbestandteil war α-Pinen. Von Phellandren und Cineol war nur sehr wenig vorhanden, und ebenso betrug der Gehalt an Eudesmol, für dessen Gewinnung das Öl eigentlich als Ausgangsmaterial dienen sollte, nur etwa 1 %.

739. Öl von Eucalyptus alpina.

Die lederartigen Blätter von *Eucalyptus alpina* Lindl., einem in Victoria wachsenden Baum oder Strauch, gaben bei der Destillation nur 0,36 % Öl. d_{15° 0,8973; α_D — 2,8°; n_{D20° 1,4756; V. Z. 2,6. Nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Die Bestandteile des Öls sind in der Hauptsache l-Pinen (Nitrosochlorid), etwa 10 % Cineol und ein Paraffin[2]).

740. Öl von Eucalyptus Baileyana.

Eucalyptus Baileyana F. v. M.[3]), „Rough stringybark", kommt in Neusüdwales und Queensland vor. Bei einem von C. Th. Staiger in Brisbane im Jahre 1888 erhaltenen, stark verharzten Muster dieses Öls fanden Schimmel & Co.[4]): d 0,940, siedend von 160 bis 185° und Cineolgehalt etwa 30 %. Baker und Smith[5]) erhielten das Öl in einer Ausbeute von 0,82 %. d_{15° 0,8928; α_D + 14°; n_{D20° 1,4767; V. Z. 2,5; E. Z. nach Actlg. 31,7; löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile waren: d-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 104°), Cineol (etwa 7 %), wenig eines Sesquiterpenalkohols und Aromadendren.

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1929, 45.
[2]) Research, II. Aufl. S. 59.
[3]) Maiden, The useful plants of Australia, S. 266.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 19.
[5]) Research, II. Aufl., S. 329.

Gruppe II.

Öle, die hauptsächlich aus Pinen und Cineol bestehen, deren Cineolgehalt aber nicht mehr als 40 % beträgt. Phellandren ist abwesend.

741. Öl von Eucalyptus Wilkinsoniana.

Eucalyptus Wilkinsoniana R. T. Baker (*E. haemastoma* var. F. v. M.; *E. laevopinea* var. *minor* R. T. Baker), eine „Small-leaved stringybark" genannte Art, wächst an einzelnen Stellen in Neusüdwales. Das von Baker und Smith[1]) beschriebene Öl war in einer Ausbeute von 0,975 % erhalten worden: d_{15° 0,8944, $[\alpha]_D$ — 23,9°, n_{D16° 1,4774[2]), S. Z. 2,67, E. Z. 2,33, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Der Hauptbestandteil des Öls ist l-Pinen. Cineol ist nur spurenweise anwesend. Phellandren ist nicht immer nachweisbar, sein Vorkommen scheint von der Jahreszeit abhängig zu sein.

Nicht weniger als 80 % des Öls destillieren unter 170° über.

742. Öl von Eucalyptus eugenioides.

Weit verbreitet über Victoria, Neusüdwales und Queensland ist *Eucalyptus eugenioides* Sieb. („White stringybark"). Das Öl ist nach Baker und Smith[3]) beinahe farblos: d_{15° 0,9132 und 0,9122, $[\alpha]_D$ + 3,74 und + 5,246°, n_{D16° 1,4747[2]), V. Z. 6,89, löslich teils in 1,5 Vol. 70 %igen und teils im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 0,689 und 0,795 %. Außer 28 bis 31 % Cineol kommt in dem Öl Pinen, aber kein Phellandren vor. Wie Baker und Smith gefunden haben, nimmt der Cineolgehalt dieses Öls beim Aufbewahren zu, eine Erscheinung, die sie übrigens auch bei den Ölen von andren Eucalypten beobachtet haben, und die sie auf Oxydation zurückführen. Das Öl enthielt ursprünglich 28 %, nach einer Lagerzeit von 3½ Jahren 62 % Cineol, und zwar betrug die

---

[1]) Research, S. 39. — R. T. Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 678; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 30.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **32** (1898), 106; Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 22. — Research, S. 62. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 232.

Dichte des im Dunklen aufgehobenen Produktes nach dieser Zeit 0,9171 (15°) und die des am Licht aufbewahrten Öls 0,9202 (15°).

743. Öl von Eucalyptus umbra.

Einer der sogenannten „Stringybarks" (nach der faserigen Beschaffenheit der Rinde) ist der auch unter dem Namen „Bastard white mahogany" bekannte *Eucalyptus umbra* R. T. Baker, ein sich an einigen Stellen in Neusüdwales findender Baum. Das von Baker und Smith[1]) beschriebene Öl war in einer Ausbeute von 0,6 % gewonnen worden. Es bildet eine hellorangegelbe Flüssigkeit, die viel d-Pinen, etwa 30 % Cineol und Sesquiterpen enthält. Phellandren und Eudesmol sind nicht zugegen. $d_{15°}$ 0,8970; $\alpha_D + 18,7°$; $n_{D20°}$ 1,4639; V. Z. 7,1; löslich in 5 Vol. 80 %igen Alkohols.

744. Öl von Eucalyptus santolifolia.

Blätter und Zweigenden von *Eucalyptus santolifolia* F. v. M., „White mallee", gaben bei der Destillation 0,41 % Öl. $d_{15°}$ 0,884; $\alpha_D - 37,7°$; $n_{D20°}$ 1,4736; V. Z. 4,9; löslich in 8 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthält etwa 12 % Cineol und 20 % Sesquiterpen. Baker und Smith[2]) vermuten in ihm kleine Mengen Pinen und in dem von 172 bis 175° siedenden Anteil (34 %) l-Limonen, obwohl sie das Tetrabromid vom richtigen Smp. nicht erhalten konnten.

745. Öl von Eucalyptus Blaxlandi.

Ein in Neu-England, Neusüdwales und Victoria vorkommender, mittelgroßer Baum, nahe verwandt mit *E. capitellata,* ist *Eucalyptus Blaxlandi* Maiden et Cambage. Aus den Blättern und Zweigenden erhielten Baker u. Smith[3]) 0,83 % Öl. $d_{15°}$ 0,8881; $\alpha_D + 11°$; $n_{D20°}$ 1,4653; V. Z. 4,8. E. Z. nach Actlg. 63,4; löslich in 6 Vol. 80 %igen Alkohols. Von Bestandteilen wurden ermittelt: Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 104°) und rund 20 % Cineol. Das Öl enthielt weder Phellandren noch Eudesmol.

---

[1]) Research, II. Aufl., S. 65. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N.S.W. **1900**, 687; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 30. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 269.

[2]) Research, II. Aufl., S. 66.

[3]) Ebenda S. 68.

746. Öl von Eucalyptus microcorys.

Der „Tallow-wood"-Baum, *Eucalyptus microcorys* F. v. M., ist in den nördlichen Küstendistrikten Australiens von Neusüdwales bis Queensland verbreitet. Baker und Smith[1]) erhielten aus den Blättern 0,51 % (Maiden gibt als Ausbeute bis 1,96 % an) eines fast farblosen Öls von den Eigenschaften: d_{15° 0,895, $[\alpha]_D + 20,45^\circ$, n_{D16° 1,4747[2]), V. Z. 19,6, nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Neben viel d-α-Pinen (durch die üblichen Reaktionen gekennzeichnet) wurden Cineol, Aromadendren sowie Ester, nicht aber Phellandren gefunden. Beim Aufbewahren dieses Öls nahm der Cineolgehalt zu!

An einem Handelsprodukt stellten Schimmel & Co. folgende Konstanten fest: d_{15° 0,9038, $\alpha_D + 12^\circ 29'$, unlöslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols u. m. Das Öl zeigte eine starke Cineol-, aber keine Phellandrenreaktion[3]).

747. Öl von Eucalyptus hemilampra.

Eucalyptus hemilampra F. v. M. (*E. resinifera* Sm. var. *grandiflora* Benth.), eine in Neusüdwales vorkommende Art, liefert 0,375 % eines Rohöls, für das Baker und Smith[4]) folgende Konstanten angeben: d_{15° 0,9282, $[\alpha]_D + 7,64^\circ$, n_{D16° 1,4735[2]), V. Z. 24,37, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl besteht zu $^1/_3$ aus Cineol und enthält Pinen, Aromadendren sowie Aldehyde; Phellandren war nicht anwesend.

748. Öl von Eucalyptus corynocalyx.

Eucalyptus corynocalyx F. v. M. ist ein stattlicher Baum Victorias und Südaustraliens, dessen Blätter nur 0,096 % Öl enthalten. d_{15° 0,8945; $\alpha_D + 8,1^\circ$; n_{D20° 1,4779. V. Z. 7,7; löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile sind d-Pinen und 20 % Cineol[5]).

[1]) Research, S. 56. — Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 19; April 1904, 99. — Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 261.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 99.

[4]) Research, S. 57.

[5]) Research, II. Aufl., S. 72.

749. Öl von Eucalyptus fasciculosa.

Eucalyptus fasciculosa F. v. M. ist ein kleiner in Victoria und Südaustralien wachsender Baum, dessen Blätter und Zweigenden nur 0,02 % Öl gaben. $d_{15°}$ 0,9041; $\alpha_D + 6{,}3°$; $n_{D20°}$ 1,4789; V. Z. 22,1. Baker und Smith[1]) rechnen das Öl zur Pinen-Cineol-Gruppe. Der Gehalt an Cineol beträgt nicht mehr als 15 %.

750. Öl von Eucalyptus megacarpa.

Eucalyptus megacarpa F. v. M., „Blue gum", ist ein mittelhoher Baum Westaustraliens. Ölausbeute 0,5 %. $d_{15°}$ 0,8852; $\alpha_D - 31{,}2°$; $n_{D20°}$ 1,4719; V. Z. 7,5; löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols[2]).

Das Öl enthält Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 104°), Limonen, Dipenten, Terpinen (Nitrosit, Smp. 155°)[3]) und etwa 30 % Cineol. Das verseifte Öl roch nach Geraniol. In der niedrigst siedenden Fraktion war ein Ester, vielleicht Butylbutyrat, zugegen.

751. Öl von Eucalyptus redunca.

Das Öl von *Eucalyptus redunca* Schau., dem „White gum" oder „Wandoo" Westaustraliens, ist von Baker und Smith[4]) untersucht worden. Das in einer Ausbeute von 1,205 % erhaltene Destillat war in rohem Zustande von roter Farbe, im rektifizierten fast farblos. Der Geruch nach Pinen war vorherrschend, daneben roch es nach Cineol. Die Eigenschaften des Öls waren: $d_{15°}$ 0,9097, $\alpha_D + 13{,}5°$, $n_{D16°}$ 1,4720[5]), E. Z. 2,4, löslich in 6 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält d-Pinen, außerdem etwa 38 % Cineol und Spuren eines Esters; die höher siedenden Anteile (3 %) bestanden aus Aromadendren. Die Prüfung auf Phellandren fiel negativ aus.

Das Öl aus den Jugendblättern („Suckers")[6]) hatte dieselben Eigenschaften wie das der Blätter älterer Zweige.

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 73.

[2]) Ebenda S. 74. — Smith, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 52 (1918), 529.

[3]) Research, II. Aufl. S. 414.

[4]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 357.

[5]) Smith, *loc. cit.* 45.

[6]) Bekanntermaßen besitzen die jugendlichen Blattzweige der Eucalypten häufig anders gestaltete Blätter als die älteren.

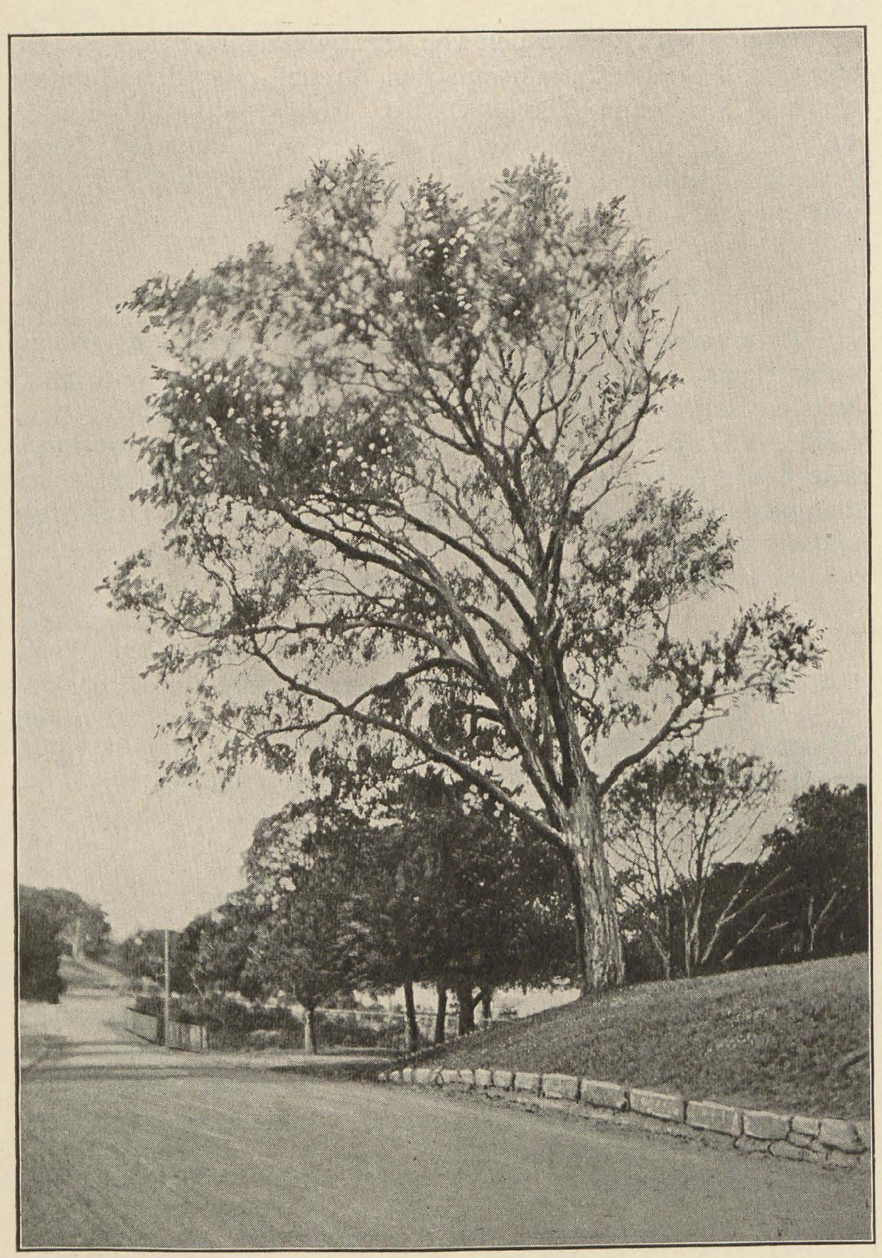


Fig. 22.
Eucalyptusbaum bei Sydney.

752. Öl von Eucalyptus Lehmanni.

Blätter und Zweigenden von *Eucalyptus Lehmanni* Preiss, einem in Westaustralien heimischen Strauch oder Baum, gaben bei der Destillation 0,86 % Öl. $d_{15°}$ 0,8964; $\alpha_D + 17,5°$; $n_{D20°}$ 1,4653; V. Z. 6,7; löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols. Nachgewiesen wurden d-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°) und etwa 20 bis 40 % Cineol[1]).

753. Öl von Eucalyptus leucoxylon.

Eucalyptus leucoxylon F. v. M., „White gum", ein mäßig hoher Baum, der Victoria und Südaustralien bewohnt. Ausbeute bei der Dampfdestillation 0,78 %. $d_{15°}$ 0,8987; $\alpha_D + 9,2°$; $n_{D20°}$ 1,4711; V. Z. 3,8; löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols. Bestandteile sind: d-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 104°), Cineol und Aromadendren. Vermutet wurden Limonen oder Dipenten und Cymol[2]).

754. Öl von Eucalyptus rudis.

Eucalyptus rudis Endl. ist ein mittelhoher Baum Westaustraliens. Zweigenden und Blätter lieferten 1,2 % Öl. $d_{15°}$ 0,9068; $\alpha_D + 10,1°$; $n_{D20°}$ 1,4695; V. Z. 3,2; löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols. Das Öl enthält d-Pinen, Cineol (um 40 % herum), wenig Aromadendren und 0,18 % eines Phenols, das die Reaktionen des Tasmanols (s. unter *E. Risdoni*) gibt[3]).

755. Öl von Eucalyptus maculata.

Einer der „Spotted gum" genannten Eucalypten ist der in Neusüdwales und Queensland vorkommende *Eucalyptus maculata* Hooker, der auch auf Ceylon und in Algerien angepflanzt worden ist[4]). Über das Öl teilen Baker und Smith[5]) folgendes mit: Die Ausbeute beträgt 0,228 %. Das Rohprodukt enthält etwa 20% Cineol, außerdem ziemlich viel Pinen und Aromadendren,

[1]) Research, II. Aufl. S. 77.
[2]) Ebenda S. 78.
[3]) Ebenda S. 81.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 19.
[5]) Research, II. Aufl. S. 81.

aber kein Phellandren und kein Citronellal. $d_{15°}$ 0,9201 und 0,8959; $[\alpha]_D$ + 8,37 und + 5,7°; $n_{D16°}$ 1,4804; S. Z. 4,1; E. Z. 5,46 und 6,47; nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1 bis 4 Vol. 80 %igen Alkohols.

Ein Öl von *Eucalyptus maculata,* über das vor vielen Jahren Schimmel & Co.[1]) berichtet haben, und das citronellartig roch, stammte nach Baker und Smith ohne Zweifel von *Eucalyptus citriodora.*

756. Öl von Eucalyptus intertexta.

Eucalyptus intertexta R. T. Baker („Spotted gum"; „Gum"; „Coolabah") ist an mehreren Orten in Neusüdwales gefunden worden. Das Öl ist von Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von 0,2 bis 0,64 % destilliert worden. Die Konstanten sind: $d_{15°}$ 0,9076, $[\alpha]_D$ + 11,3 und + 10,7°, $n_{D16°}$ 1,4748[3]), löslich in 1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Rohöl hat eine orangebraune Farbe, es enthält rund 35 % Cineol und ziemlich viel d-Pinen, sowie auch Aromadendren. Phellandren war nicht nachweisbar.

757. Öl von Eucalyptus lactea.

Eine Art, deren Verbreitung sich auf einige Stellen in Neusüdwales beschränkt, ist *Eucalyptus lactea* R. T. Baker („Spotted gum"). Baker und Smith[4]), die das Öl beschrieben haben, geben folgende Eigenschaften an: $d_{15°}$ 0,8826 und 0,8752 für das Rohöl, 0,8788 für das rektifizierte Produkt, $[\alpha]_D$ − 1,32 und − 0,6° (das Rohöl ist inaktiv), $n_{D16°}$ 1,4898[5]), S. Z. 2,08, E. Z. 6,48, löslich in 2 bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 0,541 und 0,573 %, das Rohöl war von roter Farbe. Von Bestandteilen wurden nur Pinen, sowie geringe Mengen Cineol ermittelt. Phellandren war nicht anwesend.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1888**, 19.

[2]) Research, S. 52. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 308; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 22.

[3]) Smith, *loc. cit.* 45.

[4]) Research, S. 50. Siehe auch Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 691; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 29.

[5]) Smith, *loc. cit.* 46.

758. Öl von Eucalyptus paludosa.

Zu den weitverbreiteten Arten gehört *Eucalyptus paludosa* R. T. Baker, der an vielen Stellen in Neusüdwales, ferner in Victoria und Tasmanien wächst. Seine Volksnamen sind: „Yellow gum", „Swamp" oder „Flooded gum" und in Tasmanien „Red gum". Baker und Smith[1]), die das Öl in einer Ausbeute von 0,243 % destilliert haben, geben dafür folgende Konstanten an: $d_{15°}$ 0,9056 und 0,9023, $[\alpha]_D + 11,0$ und $+ 15,7°$, $n_{D16°}$ 1,4773[2]), S. Z. 3,2 und 1,1, E. Z. 15,2 und 16,8, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Von Bestandteilen wiesen sie neben viel Pinen Cineol, ein Sesquiterpen und ein Valerianat nach. Phellandren wurde nicht gefunden. Das Rohprodukt war von roter Farbe und roch nach Terpentin.

Ein Öl unbekannter botanischer Herkunft möge hier erwähnt werden, weil es ebenfalls als „Red gum" und zwar als „Red gum of Tenterfield" bezeichnet worden ist[3]). Es stammte aus Portugal; $d_{15°}$ 0,9144; $\alpha_D - 2° 38'$; unlöslich in 70 %igem, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Es roch nach Cuminaldehyd, enthielt Cineol und war frei von Phellandren.

759. Öl von Eucalyptus Baeuerleni.

Eucalyptus Baeuerleni F. v. M. („Brown gum") kommt nur an schwer zugänglichen Stellen des „Sugar loaf Mountain" in Neusüdwales vor. Über das Öl teilen Baker und Smith[4]) folgendes mit: Die Ausbeute beträgt 0,328 %. Das Öl ist nur schwach gefärbt, enthält kein Phellandren, wohl aber Pinen, Cineol, Eudesmol und Aromadendren. $d_{15°}$ 0,8895; $[\alpha]_D + 4,55°$; $n_{D16°}$ 1,4841[5]); V. Z. 9,98; löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols.

760. Öl von Eucalyptus viminalis var. a.

Im Crookwell Distrikt (Neusüdwales) kommt *Eucalyptus viminalis* var. *a* Baker et Smith vor, dessen bernsteingelbes

---

[1]) Research, S. 48.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 30.

[4]) Research, S. 43.

[5]) Smith, *loc. cit.* 46.

Öl einen an Benzaldehyd erinnernden Geruch besitzt und in einer Ausbeute von 0,7 bis 0,9 % erhalten wird[1]). d_{15° 0,9122 bis 0,9141; α_D + 6,2 bis + 6,7°; n_{D20° 1,4654 bis 1,4655; V. Z. 3,4 bis 4,6; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Cineol (rund 55 %) bildete den Hauptbestandteil, Pinen war gleichfalls anwesend, während Phellandren nicht nachweisbar war.

Beim Schütteln mit Bisulfitlösung lieferte das Öl eine geringe Menge einer festen Verbindung, es war jedoch nicht möglich, Benzaldehyd nachzuweisen. Mit Hilfe von Lauge konnten aus dem Rohöl 0,46 % eines Phenols entfernt werden, das die Reaktionen des Tasmanols (s. unter *E. Risdoni*) gab.

761. Öl von Eucalyptus paniculata.

Eucalyptus paniculata Sm., der „White ironbark", bewohnt Südaustralien, Victoria, Neusüdwales und Queensland. Das Öl wird von Baker und Smith[2]) als eine olivbraune Flüssigkeit beschrieben, die viel Pinen, Cineol (etwa 30 %), Aromadendren, Aromadendral (?) und einen nicht näher charakterisierten Alkohol enthält. Das Öl wurde in einer Ausbeute von 0,104 % gewonnen und zeigte die folgenden Konstanten: d_{15° 0,901, $[\alpha]_D$ + 8,65°, n_{D16° 1,4801[3]), S. Z. 0,78, E. Z. 6,33, V. Z. nach Actlg. 56,14, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

762. Öl von Eucalyptus cornuta.

Der „Yate gum" genannte *Eucalyptus cornuta* Labill. wächst in Westaustralien und gibt bei der Destillation 1,2 % Öl. d_{15° 0,9043; α_D + 10,1°; n_{D20° 1,4601; V. Z. 25,4; V. Z. nach Actlg. 73,7; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Das Öl enthält d-Pinen, Cineol (über 40 %), Amylalkohol, einen Buttersäureester, hochsiedende Alkohole und kleine Mengen Sesquiterpen[4]).

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 88.

[2]) Research, S. 64. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 104.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

[4]) Research, II. Aufl. S. 92.

763. Öl von Eucalyptus quadrangulata.

Das Verbreitungsgebiet von *Eucalyptus quadrangulata* Deane et Maiden („Grey box") beschränkt sich auf einige Stellen in der Umgebung Sydneys. Baker und Smith[1]) beschreiben das Rohöl als ein rötlich orangefarbiges Produkt, das sie in einer Ausbeute von 0,684 % destilliert hatten, und das fast gänzlich aus d-Pinen und Cineol (über 30 %) bestand und phellandrenfrei war. $d_{15°}$ 0,9064; $[\alpha]_D$ + 11,8°; $n_{D16°}$ 1,4692[2]); S. Z. 1,0; E. Z. 3,89; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

764. Öl von Eucalyptus conica.

Zu den „Box" genannten Eucalypten gehört *Eucalyptus conica* Deane et Maiden, ein westlich von dem „Dividing range" genannten Gebirge vorkommender Baum, über dessen Öl Baker und Smith[3]) folgendes mitteilen: Die Ausbeute beträgt 0,587 %, das Öl besteht aus Pinen und Cineol (über 30 %) und enthält wahrscheinlich auch ein wenig Aromadendral, Terpineol, aber kein Phellandren. Die Konstanten sind: $d_{15°}$ 0,9057, $[\alpha]_D$ + 5,79°, $n_{D16°}$ 1,4733[2]), S. Z. 2, E. Z. 4,26, löslich in 6 Vol. 70 %igen Alkohols. Das rektifizierte Produkt enthielt 40 % Cineol.

765. Öl von Eucalyptus Bosistoana.

Eucalyptus Bosistoana F. v. M. („Ribbon" oder „Bastard box") ist über Neusüdwales und Victoria verbreitet. Die Blätter liefern 0,968 % Rohöl, das von Baker und Smith[4]) als eine orangefarbige Flüssigkeit beschrieben wird, die folgende Konstanten zeigt: $d_{15°}$ 0,9078, $[\alpha]_D$ + 10,2°, $n_{D16°}$ 1,4732[2]), S. Z. 2,6, E. Z. 0,6, löslich in 5 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl besteht hauptsächlich aus Cineol (über 50 %), Pinen, Terpineol und Aromadendren und ist phellandrenfrei.

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 93.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Research, II. Aufl. S. 95.

[4]) Ebenda, S. 96. — Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 1.

Gruppe IIIa.

Phellandrenfreie Öle, die hauptsächlich aus Cineol und Pinen bestehen, und deren Cineolgehalt zwischen 40 und 55 % beträgt. Aromadendral kommt in ihnen selten vor.

766. Öl von Eucalyptus polyanthemos.

Eucalyptus polyanthemos Schau. („Red box") bewohnt Neusüdwales und Victoria. Aus den Blättern erhielten Baker und Smith[1]) 0,825 % hell bernsteingelbes Öl, für das sie folgende Konstanten bestimmten: $d_{15°}$ 0,9281, $[\alpha]_D + 5{,}8°$, $n_{D16°}$ 1,4736[2]), V. Z. 20,7, löslich in 1¼ bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Der überwiegende Bestandteil ist Cineol, ferner waren Pinen und eine kleine Menge Sesquiterpen, nicht aber Phellandren anwesend.

767. Öl von Eucalyptus Stuartiana.

Der „Apple of Victoria" genannte *Eucalyptus Stuartiana* F. v. M. wächst in Victoria. Seine Blätter liefern 0,394 % Öl, das 53 % Cineol, sowie Pinen und Ester, aber kein Phellandren enthält. $d_{15°}$ 0,916; $[\alpha]_D + 5{,}24°$; $n_{D16°}$ 1,4790[3]); V. Z. 14,2; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols[4]). Nach Wilkinson[5]) hat das Öl die Eigenschaften: d 0,917 bis 0,932, $[\alpha]_D - 7$ bis $- 16°$.

768. Öl von Eucalyptus Stuartiana var. cordata.

Das Öl des über Victoria verbreiteten *Eucalyptus Stuartiana* var. *cordata* Baker et Smith[6]) (*E. pulverulenta* var. *lanceolata* A. W. H.) zeigt nach Baker und Smith[7]) große Ähnlichkeit mit

[1]) Research, S. 68. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 109.

[2]) Smith, *loc. cit.* 44.

[3]) Smith, *loc. cit.* 45.

[4]) Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 198.

[5]) Research, S. 103.

[6]) Nach Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. III, S. 1, ist diese Art synonym mit *E. cinerea* F. v. M.

[7]) Research, S. 105.

dem von *E. cinerea.* Die Ausbeute beträgt 1,13 %. Es enthält nicht so viel Cineol wie das vorige Öl. $d_{15°}$ 0,934; V. Z. 35,2; löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

769. Öl von Eucalyptus bicolor.

Über das Öl von *Eucalyptus bicolor* A. Cunn. (*E. pendula* A. Cunn.)[1] „Red box" berichten Baker und Smith[2]) folgendes: Die Blätter dieser Neusüdwales, Südaustralien, Victoria, Queensland und Nordaustralien bewohnenden Art liefern 0,85 % Öl, das im Rohzustand von bernsteingelber Farbe ist und vorwiegend aus Cineol und Pinen besteht: $d_{15°}$ 0,9155; $\alpha_D + 5{,}5°$; $n_{D20°}$ 1,4575; V. Z. 8,4; löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

Das Öl, das vor vielen Jahren Schimmel & Co.[3]) beschrieben haben (d 0,8866; $\alpha_D - 21° 50'$), stammt sicherlich nicht von dieser Art. Es enthielt viel Phellandren und wenig Cineol.

770. Öl von Eucalyptus longifolia.

Das Öl von *Eucalyptus longifolia* Link et Otto (*E. Woollsii* F. v. M.)[4]) („Woollybutt") ist schon früher von Maiden[5]) erwähnt worden. Später wurde es von Baker und Smith[6]) eingehender untersucht. Die Art bewohnt einen Teil von Neusüdwales und Victoria; ihre Blätter enthalten 0,535 % Öl, das außer viel Cineol ein wenig Pinen und ein Sesquiterpen enthält. $d_{15°}$ 0,9226; $[\alpha]_D + 3{,}1°$; $n_{D16°}$ 1,4738[7]); S. Z. 2,2; E. Z. 1,4; löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols. Nach Maiden[5]) ist das Öl dickflüssig und von aromatisch kühlendem Geschmack und campherartigem Geruch. Sdp. 194 bis 215°; d 0,940.

---

[1]) Unter dieser Bezeichnung ist das Öl in der 1. Aufl. des „Research" und in der 2. Aufl. dieses Buches in Bd. II, S. 259, beschrieben.

[2]) Research, II. Aufl. S. 102. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 6.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 30.

[4]) Vgl. Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 295.

[5]) Useful native plants of Australia, S. 270.

[6]) Research, S. 94.

[7]) Smith, *loc. cit.* 45.

771. Öl von Eucalyptus Behriana.

Eine der in den „Mallee"-Gebieten[1]) von Neusüdwales, Südaustralien und Victoria vorkommenden Arten ist *Eucalyptus Behriana* F.v.M. Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[2]) 0,614 %; das Rohöl enthält reichliche Mengen Cineol, etwas Pinen und kein Phellandren: $d_{15°}$ 0,9237, $[\alpha]_D$ + 4°, $n_{D16°}$ 1,4765[3]), S. Z. 2,3, E. Z. 8,8, klar löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

772. Öl von Eucalyptus Rossii.

Im Tafellande und in den Küstengegenden des östlichen Australiens kommt *Eucalyptus Rossii* Baker et Smith (*E. micrantha* DC.), der „White gum", vor. Das Öl gewannen Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,52 bis 0,719 %. $d_{15°}$ 0,9168 bis 0,9243; α_D + 7,2 bis + 9,8°; n_{D20} 1,4683 bis 1,4684; V. Z. 7,95; V. Z. nach Actlg. 38,5. Bestandteile des Öls sind: Pinen, etwa 50 % Cineol und 13 % Eudesmol $C_{15}H_{25}OH$ (Smp. 79 bis 80°, $[\alpha]_D$ in 12 %iger Chloroformlösung + 33,58°).

773. Öl von Eucalyptus salmonophloia.

Zu dieser Gruppe gehört auch das Öl von *Eucalyptus salmonophloia* F. v. M. („Salmon bark gum"), einem der Charakterbäume Westaustraliens[5]), das Baker und Smith[6]) in einer Ausbeute von 1,44 % destilliert haben. Es besteht überwiegend aus Cineol und Pinen und enthält auch Aromadendral. $d_{15°}$ 0,9076; α_D + 6,3°; $n_{D16°}$ 1,4738; E. Z. 4,97; löslich in 3½ Vol. 70 %igen Alkohols.

---

[1]) Mit „Mallees" bezeichnet man sowohl die Strauchform, als auch regenarme, von den verschiedensten, meist niedrigen Sträuchern dicht bedeckte Gebiete.

[2]) Research, S. 69. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. I, S. 335.

[3]) Smith, *loc. cit.* 44.

[4]) Research, II. Aufl. S. 106.

[5]) Siehe L. Diels, Die Pflanzenwelt von Westaustralien, Leipzig 1906, S. 266.

[6]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 375; Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 23. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 217.

774. Öl von Eucalyptus Seeana.

Die Blätter von *Eucalyptus Seeana* Maiden (*E. tereticornis* Sm. var. *linearis* Baker et Smith), einem die Küstendistrikte von Neusüdwales und Queensland bewohnenden Baum, geben bei der Destillation 0,78 % Öl. $d_{15°}$ 0,91; α_D + 5,6°; $n_{D20°}$ 1,4649; V. Z. 5,5; löslich in 1,25 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält Pinen und über 50 % Cineol[1]).

775. Öl von Eucalyptus rostrata var. borealis.

Die Blätter des am Murray River wachsenden *Eucalyptus rostrata* Schl. var. *borealis* Baker et Smith („River red gum") liefern nach Baker und Smith[2]) 0,795 bis 1,191 % Öl, das in der Hauptsache aus Cineol besteht und auch Pinen enthält. $d_{15°}$ 0,9065 bis 0,9153; α_D + 3,5 bis + 5,46°; $n_{D20°}$ 1,4654 bis 1,4583; V. Z. 4,8 bis 8; löslich in 1,75 Vol. 70 %igen Alkohols.

776. Öl von Eucalyptus camphora.

An feuchten Stellen in Neusüdwales und auch in Victoria wächst *Eucalyptus camphora* R. T. Baker („Sallow" oder „Swamp gum"), dessen Öl von Baker[3]) und später von ihm und Smith[4]) beschrieben wurde. Die Ausbeute und die Zusammensetzung wechselten mit der Jahreszeit. So lieferten die Blätter im Februar 1,34 % bernsteingelbes Öl ($d_{15°}$ 0,9071; $[\alpha]_D$ + 1,4°; $n_{D16°}$ 1,4733[5]); S. Z. 2,9; E. Z. 1,5; löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols), das etwa 50 % Cineol, Pinen und Eudesmol enthielt. Ein andres, im September in einer Ausbeute von 0,398 % gewonnenes Destillat ($d_{15°}$ 0,9167) enthielt viel weniger Cineol, dagegen etwa 18 % Eudesmol, das bei 276 bis 290° überging und in der Vorlage fest wurde. Beide Destillate waren phellandrenfrei.

[1]) Research, II. Aufl. S. 110. Das Öl war in der I. Auflage des Research, S. 74 unter *E. tereticornis* var. *linearis* beschrieben worden.

[2]) Research, II. Aufl. S. 111.

[3]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1899**, 292; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 24.

[4]) Research, S. 78, 212.

[5]) Smith, *loc. cit.* 45.

777. Öl von Eucalyptus Maideni.

Einer der „Blue gum" genannten Eucalypten, *Eucalyptus Maideni* F. v. M., findet sich im nördlichen Teil von Neusüdwales. Seine Blätter lieferten Baker und Smith[1]) 1% cineolreiches Öl, das auch Pinen und ein Sesquiterpen enthielt: d_{15° 0,9247, $[\alpha]_D + 6,3^\circ$, n_{D16° 1,4736[2]), V. Z. 21,8.

Aus den frischen Blättern dieses Baumes wurde in Suchum (Kaukasus) durch Wasserdampfdestillation mit 0,99% Ausbeute ein ätherisches Öl gewonnen, das nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[3]) folgende Konstanten hatte: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9078, $\alpha_D + 4,5^\circ$, n_{D20° 1,4665, löslich in 0,8 Vol. 80%igen Alkohols und in 5,8 Vol. 70%igen Alkohols, S. Z. 0,88, E. Z. 3,92, E. Z. nach Actlg. 29,26, freie Alkohole 7,1%. Das Öl enthielt etwa 3% α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 99°), 64% Cineol (Resorcinmethode), 3% Aldehyde (n- und Isovaleraldehyd), 5% Eudesmol (Smp. 77 bis 78°; Dinitroprodukt, Smp. 88°), 8% andere Alkohole (Isoamylalkohol; Borneol, Smp. 202°) und Aromadendren[3]).

778. Öl von Eucalyptus Rodwayi.

Eucalyptus Rodwayi Baker et Smith, „Apple-scented" oder „Black gum", ist ein in Tasmanien endemischer, mächtiger Baum, dessen Blätter 0,48% Öl gaben. d_{15° 0,9075; $\alpha_D + 10,6^\circ$; n_{D20° 1,4671; V. Z. 3,96; löslich in 6 Vol. 70%igen Alkohols. Das zu über 60% aus Cineol bestehende Öl enthält Pinen (Nitrosochlorid) und wahrscheinlich Eudesmol[4]).

779. Öl von Eucalyptus cinerea.

Eucalyptus cinerea F. v. M.[5]), der „Argyle apple", findet sich in Neusüdwales und Victoria. Nach Baker und Smith[6]) liefern

[1]) Research, S. 95. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 256.

[2]) Smith, *loc. cit.* 44.

[3]) Riechstoffindustrie 1 (1926), 159.

[4]) Research, II. Aufl. S. 115.

[5]) Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. III, S. 1. Nach diesem Autor ist *E. cinerea* synonym mit *E. pulverulenta* F. v. M., *E. Stuartiana secunda* R. v. M., *E. pulverulenta* F. v. M. var. *lanceolata* Howitt und *E. Stuartiana* var. *cordata* Baker et Smith.

[6]) Research, II. Aufl. S. 119.

die Blätter 1 bis 1,3% Öl, das zeitweilig in großen Mengen zu Handelszwecken gewonnen worden ist. d_{15° 0,9113 bis 0,9225; $\alpha_D + 2{,}5$ bis 4,1°; V. Z. 14,4 bis 24. Das Rohöl enthält Butylaldehyd und Valeraldehyd, Pinen, Cineol (über 50%) und etwa 8% Terpineol. Im Destillationswasser wurden große Mengen Essigsäure nachgewiesen.

780. Öl von Eucalyptus dealbata.

Der an vielen Stellen in Neusüdwales und Queensland vorkommende *Eucalyptus dealbata* A. Cunn. („Cabbage"; „White gum" oder „Mountain gum") liefert 0,857% Öl, das nach Baker und Smith[1]) ein ausgezeichnetes Cineolöl darstellt. Das olivenölfarbige Destillat hatte die Dichte 0,9261 (15°), $[\alpha]_D + 4{,}1°$ n_{D16° 1,4705[2]), S. Z. 1,1, E. Z. 0,95, löslich in 1¼ Vol. 70%igen Alkohols. Den überwiegenden Bestandteil bildet das Cineol, daneben kommen Pinen und Aromadendren vor, Phellandren wurde nicht gefunden.

Das nach Melissen riechende Öl von *Eucalyptus dealbata*, das in der ersten Auflage dieses Buches auf S. 702 beschrieben wurde, stammt ohne Zweifel von einer andern Art. Es war ganz anders zusammengesetzt als das von Baker und Smith erhaltene Destillat.

781. Öl von Eucalyptus resinifera.

Der „Red" oder „Forest mahogany" genannte *Eucalyptus resinifera* Sm. findet sich in den Küstendistrikten von Neusüdwales und Queensland. Nach J. H. Gladstone[3]) besteht das Öl vorwiegend aus einem nach Terpentinöl riechenden Kohlenwasserstoff. Das von Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,414% destillierte Öl hatte die Eigenschaften: d_{15° 9098, $[\alpha]_D + 2{,}47°$, n_{D16° 1,4755[5]), V. Z. 9,2, löslich in 1¾ Vol. 70%igen Alkohols. Es enthielt viel Cineol und kein Phellandren. Schimmel & Co.[6]) geben für ein aus Südaustralien stammendes

---

[1]) Research, S. 73.
[2]) Smith, *loc. cit.* 44.
[3]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1; Jahresber. d. Chem. **1863**, 548.
[4]) Research, S. 67.
[5]) Smith, *loc. cit.* 45.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 99.

Produkt die folgenden Konstanten an: d_{15° 0,9123, $\alpha_D + 6^\circ 1'$, und für ein vom technologischen Museum in Sydney erhaltenes Öl: d_{15° 0,9180, $\alpha_D + 2^\circ 5'$, nicht klar löslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols. Es enthielt ebenfalls reichliche Mengen Cineol und kein Phellandren.

Ein aus Portugal stammendes, wahrscheinlich von *E. resinifera* herrührendes Öl hatte das spez. Gewicht 0,893 und $\alpha_D - 17^\circ 8'$. Es war nicht löslich in 70 und 80%igem Alkohol; außer Cineol (Jodolreaktion) wurde in ihm auch Phellandren[1]) nachgewiesen.

782. Öl von Eucalyptus accendens.

Das Vorkommen von *Eucalyptus accendens* W. V. F. ist auf Westaustralien beschränkt. Aus Blättern und Zweigenden gewannen Baker und Smith[2]) 0,87% Öl. d_{15° 0,9084; $\alpha_D + 13,4^\circ$; n_{D20° 1,4691; V. Z. 4,6; löslich in 9 Vol. 70%igen Alkohols. Bestandteile: Pinen, Cineol, Eudesmol und etwas Sesquiterpen.

783. Öl von Eucalyptus vernicosa.

Eucalyptus vernicosa Hook. f. bewohnt Tasmanien. Das Öl haben Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 0,807% gewonnen; d_{15° 0,9038; $\alpha_D + 11,3^\circ$; n_{D18° 1,4651; V. Z. 5,9; löslich im gleichen Vol. 80%igen Alkohols. Das Öl enthält 59% Cineol und viel d-Pinen.

784. Öl von Eucalyptus urnigera.

Der „Urn gum" genannte *Eucalyptus urnigera* Hook. f. liefert ein über 50% Cineol, d-Pinen und Geranylacetat enthaltendes Öl (Ausbeute 1,13%)[4]) von den Eigenschaften: d_{15° 0,9088, $\alpha_D + 11,8^\circ$, n_{D23° 1,4638, V. Z. 18,3, lösl. in 5 Vol. 70%igen Alkohols.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 26.

[2]) Research, II. Aufl. S. 123.

[3]) Baker und Smith, A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 42.

[4]) Ebenda 40.

785. Öl von Eucalyptus unialata.

Eucalyptus unialata Baker et Smith *(E. viminalis* var. *macrocarpa)* ist in Tasmanien einheimisch. Baker und Smith[1]) gewannen das Öl in einer Ausbeute von 0,897 %; $d_{15°}$ 0,9179; $\alpha_D + 3,1°$; $n_{D18°}$ 1,4690; V. Z. 11,1; löslich in 1¾ Vol. 70 %igen Alkohols; auf Zusatz von 10 Volumen trübt sich die Mischung. Von Bestandteilen geben die Autoren an: 62 % Cineol (Resorcinmethode), d-Pinen und ein Sesquiterpen.

786. Öl von Eucalyptus Gullicki.

Eucalyptus Gullicki spec. nov. kommt nach Baker und Smith[2]) in den Blue mountains von Neusüdwales vor. Ausbeute an Öl 0,38 %. $d_{15°}$ 0,9285; $\alpha_D + 6,7°$; $n_{D20°}$ 1,4717; V. Z. 4,6; V. Z. nach Actlg. 67,2; löslich in 1,1 Vol. 70 %igen Alkohols. Neben etwa 50 % Cineol enthält das Öl wenig Pinen, ferner Eudesmol (Smp. 80°; $[\alpha_D]_{24°} + 33,65°$ in Chloroformlösung), dessen Menge von den Autoren auf 19 % geschätzt wurde.

787. Öl von Eucalyptus platypus.

Die Blätter des Westaustralien bewohnenden *Eucalyptus platypus* Hook. geben bei der Destillation 0,82[3]) bis 1 %[4]) Öl. $d_{15°}$ 0,9045 bis 0,9103; $\alpha_D + 9,1$ bis 10,2°; $n_{D20°}$ 1,4639 bis 1,4675; V. Z. 6 bis 15,2; V. Z. nach Actlg. 24 bis 49,5; löslich in 1¾ Vol. 70 %igen Alkohols.

Das von J. C. Earl[4]) untersuchte Öl enthielt 59 % Cineol (bestimmt nach der Resorcinmethode), war frei von Aldehyden und Ketonen und bestand aus 20 bis 25 % Pinen, 10 bis 15 % Phellandren, 10 bis 15 % Aromadendren und 5 % freier und veresterter Alkohole.

---

[1]) Baker und Smith, A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 38.

[2]) Research, II. Aufl. S. 128.

[3]) Ebenda S. 129.

[4]) Proceed. Royal Soc. of Victoria, Chem. Abstr. **1917**, II. 1715; Perfum. Record 8 (1917), 336.

788. Öl von Eucalyptus calycogna.

Eucalyptus calycogna Turcz., „Gooseberry Mallee", wächst in Victoria, Südaustralien und Westaustralien. Aus Blättern und Zweigenden gewannen Baker und Smith[1]) 1 % Öl. $d_{15°}$ 0,9152; α_D + 7,6°; $n_{D20°}$ 1,4659; V. Z. 7,3; V. Z. nach Actlg. 36,3. Es besteht aus d-Pinen, Cineol (etwa 50%), alkoholische, nicht bestimmte Verbindungen und etwas Sesquiterpen.

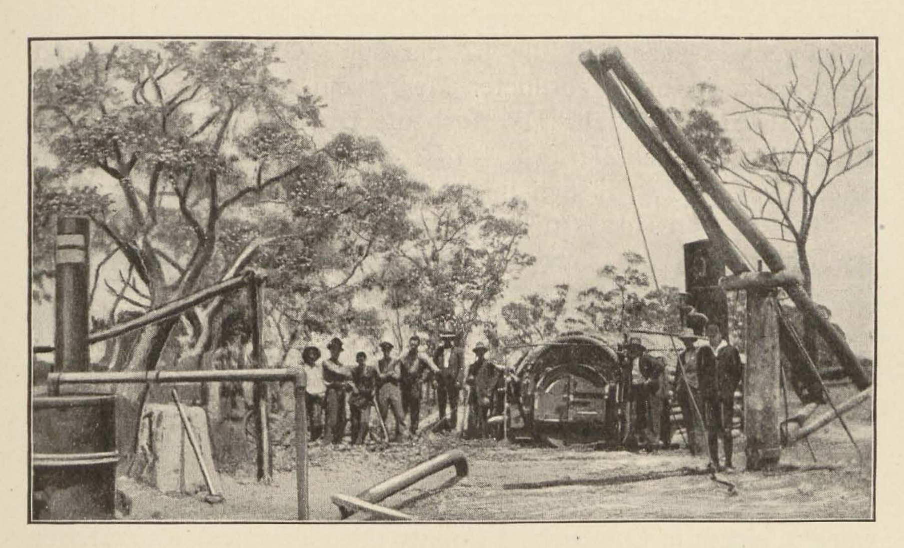


Fig. 22.

Eucalyptusöl-Destillationsanlage, Victoria (N. S. W.)

789. Öl von Eucalyptus Dalrympleana.

Der „Mountain" oder „White gum" genannte, mächtige *Eucalyptus Dalrympleana* Maiden bewohnt Neusüdwales. Seine Blätter gaben bei der Destillation 0,15 bis 0,8 % Öl. $d_{15°}$ 0,9133 bis 0,9145; α_D + 4,6° bis + 6,7°; $n_{D20°}$ 1,4639 bis 1,4645; V. Z. 7,8 bis 8,5; löslich in 1¾ bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält neben etwa 5 % Cineol, Pinen und wenig Sesquiterpen[2]).

[1]) Research, II. Aufl. S. 130.
[2]) Ebenda S. 132.

Gruppe IIIb.

Öle, die mehr als 55 % Cineol und viel Pinen, aber weder Phellandren noch Aromadendral enthalten.

790. Öl von Eucalyptus sideroxylon.

Eucalyptus sideroxylon A. Cunn. (*E. leucoxylon* F. v. M. part.) „Red flowering ironbark" kommt in Neusüdwales und Victoria vor. Sein Öl beschreiben Baker und Smith[1]) als eine rötlichgelbe Flüssigkeit, die 57 bis 60 % Cineol, ferner nur Pinen und in untergeordneter Menge ein Sesquiterpen und einen Aldehyd enthält. Die Ausbeute beträgt 0,49 bis 0,743 %. $d_{15°}$ 0,9189 bis 0,9227; $[\alpha]_D + 1,52$ bis $+ 3,48°$; $n_{D16°}$ 1,4725[2]); S. Z. 1,1; E. Z. 1,4; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols.

Ob die von Bosisto[3]) und von Wilkinson[4]) schon früher erwähnten, als von *E. leucoxylon* stammenden Öle wirklich von *Eucalyptus sideroxylon* herrühren, ist unsicher.

Über das Destillat aus dem Gemisch der Blätter von *E. sideroxylon* mit denen von *E. elaeophora* siehe S. 364.

791. Öl von Eucalyptus squamosa.

Das Öl von *Eucalyptus squamosa* Deane et Maiden („Ironwood"), einem in Cumberland County (Neusüdwales) wachsenden Baum, wird von Baker und Smith[5]) als ein schwach gefärbtes Produkt beschrieben, das zu 0,644 % in den Blättern enthalten ist. Es besteht zu 60 % aus Cineol und enthält ferner Pinen und Aromadendral. Zuweilen findet man in dem Öl Phellandren. Es hat die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9182, $[\alpha]_D + 0$, $n_{D16°}$ 1,4692[6]), S. Z. 0,81, V. Z. 4,65, löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols.

---

[1]) Research, S. 111. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 82.

[2]) Smith, *loc. cit.* 44.

[3]) Maiden, The useful native plants of Australia, S. 270.

[4]) Proceed. Royal Soc. of Victoria, 1893, 198.

[5]) Research, S. 84. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 221.

[6]) Smith, *loc. cit.* 44.

792. Öl von Eucalyptus Smithii.

Eins der cineolreichsten Öle ist das von *Eucalyptus Smithii* R. T. B. („White top"; „Gully ash"; „White ironbark"), einer in Neusüdwales und vielleicht auch in Victoria vorkommenden Art. Baker und Smith[1]) destillierten das hellrötlichgelbe Öl in einer Ausbeute von 1,14 bis 1,78 %. Da das Holz wenig Wert hat, kultiviert man nach Smith[2]) am besten die „Suckers"[3]), da diese reichlich Blätter entwickeln und leicht geerntet werden können. Das Öl der Jugendblätter besitzt dieselben Eigenschaften wie das der normalen Blätter: d 0,9098 bis 0,9210, $\alpha_D + 4{,}2$ bis $+ 9{,}2°$, V. Z. 1,3 bis 5,6. Es löst sich in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols und enthält 61,5 bis 85,3 % Cineol. Weitere Bestandteile sind Pinen, ein Phenol, Eudesmol (Smp. 79°), ein Paraffin vom Smp. 64° und geringe Mengen Ester und Sesquiterpene. In dem Destillationswasser dieses Öls wiesen Baker und Smith Essigsäure (Bariumsalz) nach.

An aus Australien bezogenen Ölen wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften beobachtet: $d_{15°}$ 0,9166 bis 0,9249, $\alpha_D + 0°24'$ bis $+ 4°5'$, $n_{D20°}$ 1,46130, löslich in 1,5 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.; es wurde bis 80 % Cineol gefunden. Die Phellandrenreaktion fiel negativ oder nur schwach aus.

793. Öl von Eucalyptus Bridgesiana.

Eucalyptus Bridgesiana R. T. Baker wächst in Neusüdwales und Victoria, wo er „Apple", „Woolly-butt" oder „Butt butt of Gippsland" heißt. Das Öl gehört zu den guten Cineolölen, aber die Ausbeute ist ziemlich schlecht, so daß der Baum nicht für die Ölgewinnung in Frage kommt. Baker und Smith[4]) erhielten aus

---

[1]) Research, S. 107, 251. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1899**, 292; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 24. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 76.

[2]) Journ. Royal Soc. of N. S. W. **49** (1915), 158; Journ. chem. Soc. **110** (1916), I. 272. — Perfum. Record **7** (1916), 83.

[3]) Unter „Suckers" versteht man die Schößlinge, die sich aus den Baumstümpfen entwickeln und die Jugendblätter tragen.

[4]) Research, S. 86. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 276; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 60.

den Blättern Ausbeuten von 0,571 bis 0,75 %. Das Rohöl ist sehr reich an Cineol. Von weiteren Bestandteilen sind zu nennen: α-Pinen (durch die üblichen Reaktionen gekennzeichnet) sowie Aromadendren; Phellandren wurde nicht gefunden. Die Eigenschaften sind: $d_{15°}$ 0,912 bis 0,9246, $\alpha_D + 1,8$ bis $[\alpha]_D + 3,67°$, $n_{D20°}$ 1,4716 bis 1,4729, S. Z. 2,3, E. Z. 3,9, löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols. Der Cineolgehalt beträgt 73 bis 78 % (nach der Phosphorsäuremethode bestimmt).

Aus der Rinde dieser Art wurde ein rotes Öl erhalten von der Dichte 0,898 (15°), in dem weder Phellandren noch Cineol enthalten war.

794. Öl von Eucalyptus populifolia.

Eucalyptus populifolia Hook. („Bembil box" oder „Poplar-leaved box") wird in Neusüdwales, Queensland und Nordaustralien gefunden. Das Öl bildet eine schwach gelbbraune Flüssigkeit, die Baker und Smith[1]) in einer Ausbeute von 0,661 und 0,856 % gewonnen haben. Cineol ist zu 57 bis 62 %, Pinen und auch ein Sesquiterpen sind in untergeordneter Menge anwesend, ebenso Terpineol[2]). Beim Stehen bildet sich ein Niederschlag, wie dies bei manchen Eucalyptusölen der Fall ist (siehe z. B. S. 360). Das Öl zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,920 und 0,923, $[\alpha]_D + 0,43$ und $+ 1,3°$, $n_{D16°}$ 1,4709[3]), S. Z. 1,9, löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Nach Schimmel & Co.[4]) enthält das Öl Cuminaldehyd und ziemlich viel Cineol.

795. Öl von Eucalyptus parramattensis.

Aus den Blättern und Zweigenden des in Neusüdwales vorkommenden *Eucalyptus parramattensis* Cuthbert Hall gewannen Baker und Smith[5]) 0,57 % Öl. $d_{15°}$ 0,9223; $\alpha_D + 2,7°$; $n_{D20°}$ 1,4629; V. Z. 4,6; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl enthält neben Pinen über 70 % Cineol.

---

[1]) Research, S. 92. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. 1, S. 339.

[2]) Research, II. Aufl. S. 145.

[3]) Smith, *loc. cit.* 44.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 28.

[5]) Research, II. Aufl. S. 146.

796. Öl von Eucalyptus parvifolia.

Die Blätter des in einer Höhe von 3500 Fuß in Neusüdwales heimischen *Eucalyptus parvifolia* Cambage gaben nach Baker und Smith[1]) bei der Destillation 0,7 % Öl. $d_{15°}$ 0,9177; $\alpha_D + 3,6°$; $n_{D20°}$ 1,4644; V. Z. 5,6; löslich in 1,2 Vol. 70 %igen Alkohols. Cineol, das zu rund 70 % vorhanden ist, bildet den Hauptbestandteil; daneben finden sich Pinen und kleine Mengen Ester.

797. Öl von Eucalyptus pumila.

Eucalyptus pumila R. H. L., ein strauchartiger Eucalyptus, der bei Pokolbin in Neusüdwales aufgefunden worden ist. Die Blätter liefern nach Baker und Smith[2]) ein hochwertiges Öl in einer Ausbeute von 1,6 %. $d_{15°}$ 0,9237; $\alpha_D + 2,3°$; $n_{D20°}$ 1,4683; V. Z. 3,2; löslich in 1,1 Vol. 70 %igen Alkohols. Drei Viertel des Öls bestehen aus Cineol; außerdem enthält es Pinen, etwas Sesquiterpen und vielleicht auch Aromadendral.

798. Öl von Eucalyptus pulverulenta.

Zu den strauchartigen Formen gehört *Eucalyptus pulverulenta* Sims. (*E. pulvigera* A. Cunn.)[3]), dessen Verbreitung sich auf einige Stellen in Neusüdwales beschränkt. Aus den Blättern destillierten Baker und Smith[4]) 2,22 % bernsteingelbes Öl, das reich an Cineol war und geringe Mengen Pinen, nicht aber Phellandren enthielt. $d_{15°}$ 0,9236; $[\alpha]_D + 2,3°$; $n_{D16°}$ 1,4686[5]); S. Z. 1,38; E. Z. 16,98; löslich in 1 1/4 Vol. 70 %igen Alkohols.

Schimmel & Co.[6]) fanden für dieses Öl folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9217, $\alpha_D + 1° 4'$, löslich in 2 Vol. 70 %igen

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 147.

[2]) Ebenda S. 148.

[3]) Nach Maiden (A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. III, S. 1) ist *E. pulverulenta* F. v. M. non Sims synonym mit *E. cinerea* F. v. M. Dagegen ist *E. pulverulenta* Sims synonym mit *E. rigida* Hoffmg. und *E. cordata* Lodd. non Lab.

[4]) Research, S. 98.

[5]) Smith, *loc. cit.* 44.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 29.

Alkohols. Die Phellandrenreaktion war äußerst schwach. Das Öl war stark cineolhaltig.

Die trockenen Blätter von *Eucalyptus pulverulenta* Sims. aus Suchum im Kaukasus lieferten, wie B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[1]) berichten, bei der Wasserdampfdestillation 1,13 % eines Öls mit den Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9182, $\alpha_D + 2{,}68°$, $n_{D20°}$ 1,4625, löslich in 0,7 Vol. 80 %igen und 2,2 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 2,03, E. Z. 27,29, E. Z. nach Actlg. 47,03, freie Alkohole 5,54 %, Cineolgehalt 78,2 % (Resorcinmethode). Das Öl enthielt ferner etwa 8 % α-Pinen (Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 202 bis 203°), 5 % Aldehyde (Isovaleraldehyd), 13 % Gesamtalkohole.

799. Öl von Eucalyptus Morrisii.

Wie Baker und Smith[2]) berichten, eignet sich der strauchartige, auf steinigem Boden wachsende *Eucalyptus Morrisii* R. T. Baker („Grey mallee") gut zur Ölgewinnung, denn das in einer Ausbeute von 1,613 und 1,69 % erhaltene Produkt besteht zu 58 bis 63 % aus Cineol. Es enthält ferner d-Pinen, aber kein Phellandren. $d_{15°}$ 0,9097 und 0,9164, $[\alpha]_D + 4{,}1$ und $+ 6{,}7°$, $n_{D16°}$ 1,4693[3]), S. Z. 2,4, E. Z. 5,7, löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

800. Öl von Eucalyptus Moorei.

Eucalyptus Moorei J. H. M. et R. H. C. bewohnt den höchsten Teil des Tafellandes der Blauen Berge in Neusüdwales. Blätter und Zweigenden des aufrechten, schlanken Strauches gaben Baker und Smith[4]) bei der Destillation 0,8 % Öl. $d_{15°}$ 0,924 bis 0,9289; $\alpha_D - 3{,}7$ bis $+ 6{,}12°$; $n_{D20°}$ 1,4634 bis 1,4699; V. Z. 6,1; löslich in 1,1 Vol. 70 %igen Alkohols. Es setzt sich zusammen aus wenig Pinen, 60 bis 70 % Cineol, 13 % Eudesmol (Smp. 80°), 3,6 % Alkohol (Geraniol?) und etwas festem Paraffin.

---

[1]) Riechstoffindustrie **1926**, 173.

[2]) Research, S. 105. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 312; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 23.

[3]) Smith, *loc. cit.* 44.

[4]) Research, II. Aufl. S. 152.

801. Öl von Eucalyptus Muelleri.

Die in hochgelegenen Gegenden Tasmaniens heimische Art *Eucalyptus Muelleri* T. B. Moore[1]) ist mit *Eucalyptus vernicosa* nahe verwandt und wird „Brown gum" genannt. Die Ölausbeute beträgt 1,28 %. d_{15° 0,9096; $\alpha_D + 10{,}4^\circ$; n_{D24° 1,4629; V. Z. 15,3; löslich in 4 Vol. 70 %igem Alkohol. Das Öl enthält 60 % Cineol und viel Pinen sowie Geranylacetat, aber kein Phellandren.

802. Öl von Eucalyptus longicornis.

Eucalyptus longicornis F. v. M., „Moorrel", ein riesiger bis 120 Fuß hoher Baum, bewohnt Westaustralien. Nach Baker und Smith[2]) wurden aus Blättern von Bäumen aus dem botanischen Garten in Melbourne 1,2 % Öl erhalten. d_{15° 0,9203; $\alpha_D + 5{,}0^\circ$; n_{D20° 1,4670; V. Z. 10,8; V. Z. nach Actlg. 51,9; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält viel Cineol, d-Pinen, Ester, einen hochsiedenden, alkoholischen, linksdrehenden Bestandteil von zimtartigem Geruch und etwas Sesquiterpen.

803. Öl von Eucalyptus Perriniana.

Eucalyptus Perriniana F. v. M., ein „Mallee", findet sich in Neusüdwales in einer Höhe von 5000 Fuß; ferner in Victoria und Tasmania. Das Öl, das von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 1 bis 1,1 % erhalten worden war, hatte die Konstanten: d_{15° 0,9082 bis 0,9119, $\alpha_D + 5{,}7^\circ$ bis $+ 8{,}9^\circ$, n_{D20° 1,4612 bis 1,4628, V. Z. 12,3 bis 52,5, löslich in 2 bis 7 Vol. 70 %igen Alkohols. Der Cineolgehalt des Öls beträgt 50 bis 68 % (Resorcinmethode). Weitere Bestandteile sind Pinen, ein Sesquiterpen und Butylbutyrat.

804. Öl von Eucalyptus costata.

Eucalyptus costata R. Br. hat eine weite Verbreitung, denn er kommt sowohl in Victoria wie in Südaustralien, Westaustralien und Neusüdwales vor. Baker und Smith[4]) gewannen bei der

[1]) Baker und Smith, A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 23; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 52.

[2]) Research, II. Aufl. S. 156.

[3]) Ebenda S. 157.

[4]) Ebenda S. 159.

Destillation der kleinfrüchtigen Varietät 0,9 % Öl. $d_{15°}$ 0,9216; $\alpha_D + 4,8°$; $n_{D20°}$ 1,4657; V. Z. 4,5; V. Z. nach Actlg. 36,9; löslich in 1,2 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthielt d-Pinen, 67 % Cineol (Resorcinmethode), Alkohole, Ester und wenig Sesquiterpen.

Ein aus der großfrüchtigen Varietät in einer Ausbeute von 1,2 % gewonnenes Öl unterschied sich durch einen größeren Gehalt an Pinen und einen kleineren an Cineol. $d_{15°}$ 0,9023; $\alpha_D + 11,8°$; $n_{D20°}$ 1,4676; V. Z. 5,8; V. Z. nach Actlg. 36,25; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Der nach der Phosphorsäuremethode im Rohöl bestimmte Cineolgehalt betrug 35 %.

805. Öl von Eucalyptus maculosa.

Eucalyptus maculosa R. T. Baker („Spotted gum“ oder „Brittle gum“) wächst an einigen Stellen in Neusüdwales und Victoria. Die Blätter lieferten Baker und Smith[1]) 1,061 % Öl, das bis 50 % Cineol enthielt. Weitere Bestandteile waren d-Pinen, eine kleine Menge Aromadendren und wahrscheinlich ein hochsiedender Alkohol oder Ester. $d_{15°}$ 0,9158 und 0,9229; $[\alpha]_D + 3,66$ und $+ 2,49°$; $n_{D16°}$ 1,4741[2]); V. Z. 21,3; löslich in 1 3/4 Vol. 70 %igen Alkohols.

806. Öl von Eucalyptus goniocalyx.

Das Öl von *Eucalyptus goniocalyx* F. v. M.[3]), einer der „Mountain gum“ genannten Arten, ist schon vor vielen Jahren von Wilkinson[4]) und von Maiden[5]) erwähnt worden. Baker und Smith[6]) beschreiben das Öl (Ausbeute 0,959 %) als eine hell citronengelbe Flüssigkeit, für die sie das spezifische Gewicht 0,9117 und 0,9125 (15°) bestimmt haben; $[\alpha]_D + 4,77$ und $+ 7,89°$; $n_{D16°}$ 1,4746[7]); S. Z. 3,8; E. Z. 9,5; löslich in 1 1/4 bis 1 1/2 Vol. 70 %igen Alkohols. Der Cineolgehalt betrug etwa 55 %. Ferner

---

[1]) Research, S. 76. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1899, 598; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 30.

[2]) Smith, *loc. cit.* 44.

[3]) Siehe Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 267.

[4]) Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 198.

[5]) Useful native plants of Australia. London und Sydney 1889, S. 268.

[6]) Research, S. 88.

[7]) Smith, *loc. cit.* 45.

wurden nachgewiesen: d-α-Pinen (durch die üblichen Reaktionen gekennzeichnet), Eudesmol, veresterte Valerian- und Essigsäure, jedoch kein Phellandren. Beim Stehen setzt sich aus dem Öl ein weißes Pulver ab (siehe *Eucalyptus globulus*, S. 360).

Schimmel & Co.[1]) fanden für ein vom technologischen Museum in Sydney übersandtes Produkt: d_{15° 0,9163, $\alpha_D + 5^\circ 2'$, nicht löslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols, löslich in 1,2 Vol. 80%igen Alkohols u. m. Es zeigte eine mäßig starke Phellandrenreaktion.

Nach Maiden[2]) hat das Öl die Eigenschaften: d 0,918 bis 0,920, $[\alpha]_D - 4,3^\circ$[3]), Sdp. 152 bis 175°.

807. Öl von Eucalyptus globulus.

Herkunft. Von allen Eucalypten ist *Eucalyptus globulus* Lab. außerhalb Australiens am meisten bekannt und geschätzt. Der günstige Einfluß, den sein Anbau auf den Gesundheitszustand in den Malariagegenden ausübt, dürfte hauptsächlich auf die Trockenlegung der Sümpfe und weniger auf die durch den Ölgehalt der Blätter bedingten balsamischen Ausdünstungen zurückzuführen sein. Früher hat man aus der Fähigkeit des Eucalyptusbaumes, sumpfige Gebiete auszutrocknen, geschlossen, daß dementsprechend seine Blätter eine hohe Ausdünstung aufweisen müßten. Die Irrtümlichkeit dieser Annahme hat E. Griffon[4]) durch seine Versuche bewiesen, nach denen die Transpiration der Eucalyptusblätter im Vergleich zu der unserer heimischen Bäume, wie namentlich Weide, Birke und Esche, zwei bis dreimal schwächer ist. Die austrocknende Wirkung muß wohl hauptsächlich der Eigenschaft zugeschrieben werden, in sehr kurzer Zeit eine starke Belaubung zu produzieren[5]).

Der in Australien als „Blue gum" bekannte Baum erfordert zu seinem Gedeihen etwa dasselbe Klima wie die Orangen. Seine vortrefflichen Eigenschaften gaben Veranlassung zu Anpflanzungen in allen Weltteilen. Man findet ihn in Algerien,

---

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Useful native plants of Australia. London and Sydney 1889, S. 268.

[3]) Proceed. Royal Soc. of Victoria **1893**, 198.

[4]) Compt. rend. **138** (1904), 157.

[5]) Siehe auch A. Zimmermann, Der Pflanzer **9** (1913), 107.

Südfrankreich, Italien, Spanien und Portugal, in Kalifornien, Florida, Mexiko, auf Jamaica, in Transvaal, in Indien und an vielen andern Orten. Sein Hauptverbreitungsgebiet in Australien ist Tasmanien, er kommt aber auch nach Baker und Smith[1]) in der südlichen Hälfte der Küste von Neusüdwales und in Victoria vor.

Gewinnung. In Australien sind die Mengen des dort gewonnenen Öls ganz unbedeutend[2]). Was als Globulusöl von daher kommt, stammt meist von *Eucalyptus dumosa*[3]), *oleosa, polybractea* und anderen Arten ab. Das meiste Globulusöl wird gegenwärtig wohl in Spanien (s. S. 309) hergestellt. Die Destillation wird auch in Indien, hauptsächlich im Nilgirigebirge, ferner in Kalifornien und in Rhodesien betrieben. Gelegentlich wird Öl aber auch in andern Ländern — oft nur zu wissenschaftlichen Zwecken — in kleineren Mengen gewonnen.

Die aus Blättern und Zweigenden erhaltenen Ausbeuten schwanken, ebenso wie die Eigenschaften der Öle, ziemlich stark, je nachdem frisches oder trocknes Material, ob die Jugendblätter „Suckers" oder die normalen Blätter destilliert werden, oder ob das Material von jungen oder älteren Bäumen stammt. Als Ausbeuten geben an, für frische Blätter, Baker und Smith 0,92 %, F. v. Müller 0,71 %, für trockne Schimmel & Co., 1,6 bis 3 %.

Über Versuche, die im Nilgiri-Gebirge ausgeführt worden waren, berichtet Puran Singh[4]). Die reifen grünen Blätter von Bäumen, die im Jahre 1863 gepflanzt waren, lieferten im Durchschnitt 1,16 %, die getrockneten Blätter etwa 2,28 % Öl. Grüne Blätter von 10 Jahre alten Bäumen enthielten im Durchschnitt 0,875 %, getrocknete Blätter etwa 1,48 % Öl. Die Blätter von einjährigen Schößlingen lieferten durchschnittlich 0,83 % in frischem und 1,61 % Öl in trocknem Zustand. Bei einem andern Versuch wurden die Blätter von zehnjährigen Bäumen im Schatten getrocknet. Der Ölgehalt betrug 1,39 %, berechnet auf Material

[1]) Research, II. Aufl. S. 165. Siehe auch: Baker u. Smith, A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 16. — Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 249.

[2]) Research, II. Aufl. S. 165.

[3]) Vgl. auch A. F. Collins, Chemist and Druggist 67 (1905), 103.

[4]) The Indian Forest Records 5 (1917), Nr. 8; Perfum. Record 8 (1917), 326. Siehe auch Handelsberichten (Den Haag) 11 (1917), 472.

mit 10 % Feuchtigkeit, und 1,54 %, berechnet auf ganz trocknes Material. An der Sonne getrocknete Blätter, die noch 9,7 % Feuchtigkeit enthielten, lieferten 0,92 % Öl, oder 1 %, berechnet auf völlig trocknes Material. Durch das Trocknen an der Sonne geht also viel Öl verloren.

Aus dreijährigen Pflanzen, die in Nordrhodesia aus südrhodesischem Samen gezogen worden waren, gewannen P. G. Carter und J. Read[1]) durch Wasserdampfdestillation 1,25 % Öl. G. Pellini und V. Morani[2]) erhielten in Sizilien aus frischen Blättern und Zweigenden 0,635 und aus trocknen 1,252 % Öl. Ebenfalls an sizilianischem Material stellte R. Invidiato[3]) im April eine Ausbeute von 0,7 und im Dezember eine solche von 0,76 % fest.

Bei der Destillation frischer kalifornischer Blätter erhielten C. E. Burke und C. C. Scalione[4]) 0,8 % Öl. Daß aus Jugendblättern („Suckers") [5]) andere Ausbeuten und Öle mit andern Eigenschaften erhalten werden als aus Blättern älterer kalifornischer Bäume, bekundet P. W. Tompkins[6]):

	Alter der Bäume		
	1 Jahr	5 Jahre	30 Jahre
Ausbeute	0,09 %	0,21 %	0,84 %
$d_{25°}$	0,890	0,906	0,908
löslich in 70 %igem Alkohol	unlöslich	45 Vol.	15 Vol.

Die Schwankungen des Öl- und Cineolgehalts, die *Eucalyptus globulus* im Laufe eines Jahres zeigt, ermittelte I. P. Timofeew[7]). Von 24 Kontrollbäumen aus Suchum (Schwarzmeerküste des Kaukasus) wurden jeden 20. des Monats 32 kg Blätter entnommen und destilliert. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 44 (1925), T. 526.

[2]) Annali di chim. applic. 13 (1923), 97.

[3]) Boll. Chim. Farm. 64 (1925), 193. Nach Journ. Soc. chem. Ind. 44 (1925), B. 424.

[4]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 206.

[5]) Die Jugendblätter der meisten *Eucalyptus*-Arten sind, wie bereits erwähnt, anders gestaltet als die der älteren Zweige. Wo aus Baumstümpfen Schößlinge entspringen, tragen diese nur Jugendblätter, die in Kalifornien häufig destilliert werden.

[6]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 995.

[7]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau, 1924, Heft 10, S. 101.

ersichtlich, in der die Fraktion von 165 bis 183° dem Cineolgehalt entsprechen soll.

Monat	Ausbeute	d	Fraktionen			
			bis 165°	165 bis 183°	183 bis 250°	über 250°
I	1,37 %	0,9173	2,3 %	75,0 %	16,0 %	5,0 %
II	1,31 %	0,9164	3,7 %	74,7 %	16,9 %	4,2 %
III	1,65 %	0,9167	3,4 %	73,6 %	16,2 %	5,1 %
IV	1,19 %	0,9172	3,8 %	69,7 %	20,0 %	5,1 %
V	1,19 %	0,9176	5,0 %	70,2 %	18,9 %	5,0 %
VI	1,00 %	0,9238	8,25%	46,2 %	35,9 %	8,85%
VII	0,88 %	0,9135	12,0 %	49,9 %	32,2 %	5,4 %
VIII	1,56 %	0,9186	7,5 %	57,0 %	31,2 %	4,0 %
IX	1,40 %	0,9173	4,47%	74,1 %	16,3 %	4,68%
X	1,09 %	0,9193	4,7 %	57,1 %	30,0 %	6,68%
XI	1,13 %	0,9140	4,9 %	66,05%	23,3 %	4,6 %
XII	1,20 %	0,9204	3,5 %	65,0 %	26,0 %	3,8 %

Eigenschaften. Das Öl von *Eucalyptus globulus* ist eine farblose bis hellgelbe oder blaßgrünliche, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Cineolgeruch und gewürzhaft kühlendem Geschmack. Beim rohen Öl macht sich die Gegenwart von Aldehyden (besonders Valeraldehyd) durch die zum Husten reizende Wirkung unangenehm bemerkbar. Gut rektifizierte Öle besitzen diese lästige Eigenschaft nicht oder nur in geringem Grade. An Ölen, die im Handel als Globulus-Öle bezeichnet werden, ist im Laboratorium von Schimmel & Co. festgestellt worden: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,930, α_D rechts, bis +15°, gewöhnlich nicht über +8°, $n_{D20°}$ 1,457 bis 1,469, lösl. in 2 bis 3 Vol. u. m. 70 %igem Alkohol, Rohöle sind bisweilen etwas schwerer löslich. Baker und Smith[1]) geben für ein Rohöl an: $d_{15°}$ 0,913, α_D +8,4°, S. Z. 1,1, E. Z. 1, $n_{D20°}$ 1,4663; lösl. in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Je reicher das Öl an Cineol (Eucalyptol) ist, desto höher ist sein spezifisches Gewicht und desto niedriger sein Drehungsvermögen. Öle von sehr hohem Eucalyptol-Gehalt erstarren beim Einstellen in ein aus Eis und Kochsalz bestehendes Kältegemisch zu einer weißen, kristallinischen Masse.

Als Cineolgehalt wird bei guten Handelsölen ein solcher von 80 bis 85 % gefordert[2]).

[1]) Research, II. Aufl. S. 165.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 45.

Bei Ölen aus dem Nilgirigebirge fand Puran Singh[1]) die Eigenschaften: $d_{19°}$ 0,9065 bis 0,9155, $\alpha_D + 5° 28'$ bis $+ 9° 39'$, n_D 1,463 bis 1,466, S. Z. 0,104 bis 0,18, V. Z. 8,9 bis 20, V. Z. nach Actlg. 17 bis 21,68.

Das oben (unter „Gewinnung") erwähnte von Carter und Read dargestellte Öl hatte: $d_{4°}^{15°}$ 0,9389, $\alpha_{D15°} + 3,56°$, $n_{D15°}$ 1,4695.

Bei spanischen Ölen von M. S. Salamon[2]) beobachtete Konstanten waren: $d_{15,5°}$ 0,918 bis 0,923, $\alpha_D + 1$ bis $+ 5°$, löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Pellini und Morani[3]) stellten an selbstdestilliertem sizilianischen Öl fest: $d_{15°}$ 0,9141, $\alpha_{D20°} + 9,35°$, $n_{D25°}$ 1,4660, löslich in 24 Vol. 70 %igen, in 1,3 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 0,7, E. Z. 17,9, Estergehalt (als $C_{10}H_{17}OCOCH_3$) 6,27 %, E. Z. nach Actlg. 41,6, freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$) 6,63 %, Gesamtalkohole 11,55 %.

Als Eigenschaften der von ihm in Sizilien aus Blättern im April und im Dezember hergestellten Öle gibt Invidiato[3]) an: $d_{15°}$ 0,9301 und 0,9284, $\alpha_{D13,5°} + 1,52°$ und $\alpha_{D12,5°} + 1,08°$, $n_{D12°}$ 1,415 und 1,423, löslich in 0,55 und 1,2 Vol. 80 %igen und in 0,3 und 0,2 (?) Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 1,53 und 1,2, E. Z. 18,3 und 8,8, freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$) 14,3 % und 7,99 %, Gesamtalkohole 19,33 und 10,41 %.

Ein Öl aus Ecuador[4]) zeigte: $d_{15°}$ 0,9261, $\alpha_D + 1° 41'$, $n_{D20°}$ 1,45932, löslich in 1,9 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, Cineolgehalt etwa 86 % (Erstarrungspunktsmethode).

Die bei den von Baker und Smith untersuchten Ölen gemachten Angaben über den Cineolgehalt sind vielfach nur als annähernde anzusehen. Die Genannten benutzten zum Teil die unter Umständen zu hohe Werte ergebende ursprüngliche Resorcinmethode (mit Hilfe des löslichen Additionsprodukts) oder die von ihnen verbesserte Phosphorsäuremethode (eventuell Verdünnung des Öls mit einem Terpen und Zusatz von Petroläther). Über die Genauigkeit der verschiedenen quantitativen Bestimmungsweisen gehen die Meinungen noch auseinander. Jedenfalls scheint die besten Resultate diejenige Resorcinmethode zu liefern, bei der die Bestimmung mit Hilfe der festen Resorcin-

---

[1]) Siehe unter „Gewinnung".

[2]) Perfum. Record **14** (1923), 231.

[3]) *loc. cit.*

[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

verbindung ausgeführt wird. Die schnellste Methode ist die der Ermittlung des Erstarrungspunktes, deren Ergebnisse von denen der zuletztgenannten Resorcinmethode um etwa 3 % abweichen. (Vgl. auch Bd. I, S. 765—770).

Zusammensetzung. Die erste Untersuchung des Eucalyptusöls unternahm Cloëz[1]) im Jahre 1870. Durch fraktionierte Destillation trennte er aus dem Öl einen bei 175° siedenden Körper ab, den er Eucalyptol nannte. Aus dem niedrigen spez. Gewicht (0,905 statt 0,930) sowie aus der optischen Aktivität der Fraktion geht hervor, daß sie noch stark mit Terpenen verunreinigt war, weshalb auch die Elementaranalyse Cloëz zu der unrichtigen Formel $C_{12}H_{22}O$ führte.

Einige Jahre später (1874) untersuchten A. Faust und J. Homeyer[2]) ein Eucalyptusöl, über dessen Herkunft sie keine Angaben machen. Der Umstand, daß die von 171 bis 174° siedende Fraktion dieses Öls keinen Sauerstoff enthielt, beweist, daß es nicht das Öl von *Eucalyptus globulus* gewesen sein kann.

Die richtige Zusammensetzung des Eucalyptols als $C_{10}H_{18}O$ wurde von E. Jahns[3]) erkannt, indem er die Identität dieses Körpers mit Cineol nachwies. Er benutzte das kurz vorher von O. Wallach und W. Brass[4]) angegebene Verfahren, durch Einleiten von Salzsäure das Cineol zu isolieren und im reinen Zustande herzustellen. Über die Eigenschaften des Cineols vgl. Bd. I, S. 661.

Der das Cineol begleitende, früher als Eucalypten bezeichnete Kohlenwasserstoff ist nichts andres als d-α-Pinen. O. Wallach und E. Gildemeister[5]) erhielten beim Einleiten von trockner Salzsäure in die gegen 165° siedende Fraktion festes Pinenmonochlorhydrat. Mit Amylnitrit und Salzsäure entstand ein Nitrosochlorid, das durch Kochen mit alkoholischem Kali in Nitrosopinen (Smp. 129 bis 130°), durch Erwärmen mit Piperidin in das bei 116° schmelzende Pinennitrolpiperidin übergeführt wurde.

---

[1]) Compt. rend. **70** (1870), 687. — Liebigs Annalen **154** (1870), 372.

[2]) Berl. Berichte **7** (1874), 63.

[3]) Ebenda **17** (1884), 2941. — Arch. der Pharm. **223** (1885), 52.

[4]) Liebigs Annalen **225** (1884), 291.

[5]) Ebenda **246** (1888), 283. — Vgl. auch Voiry, Bull. Soc. chim. II. **50** (1888), 106.

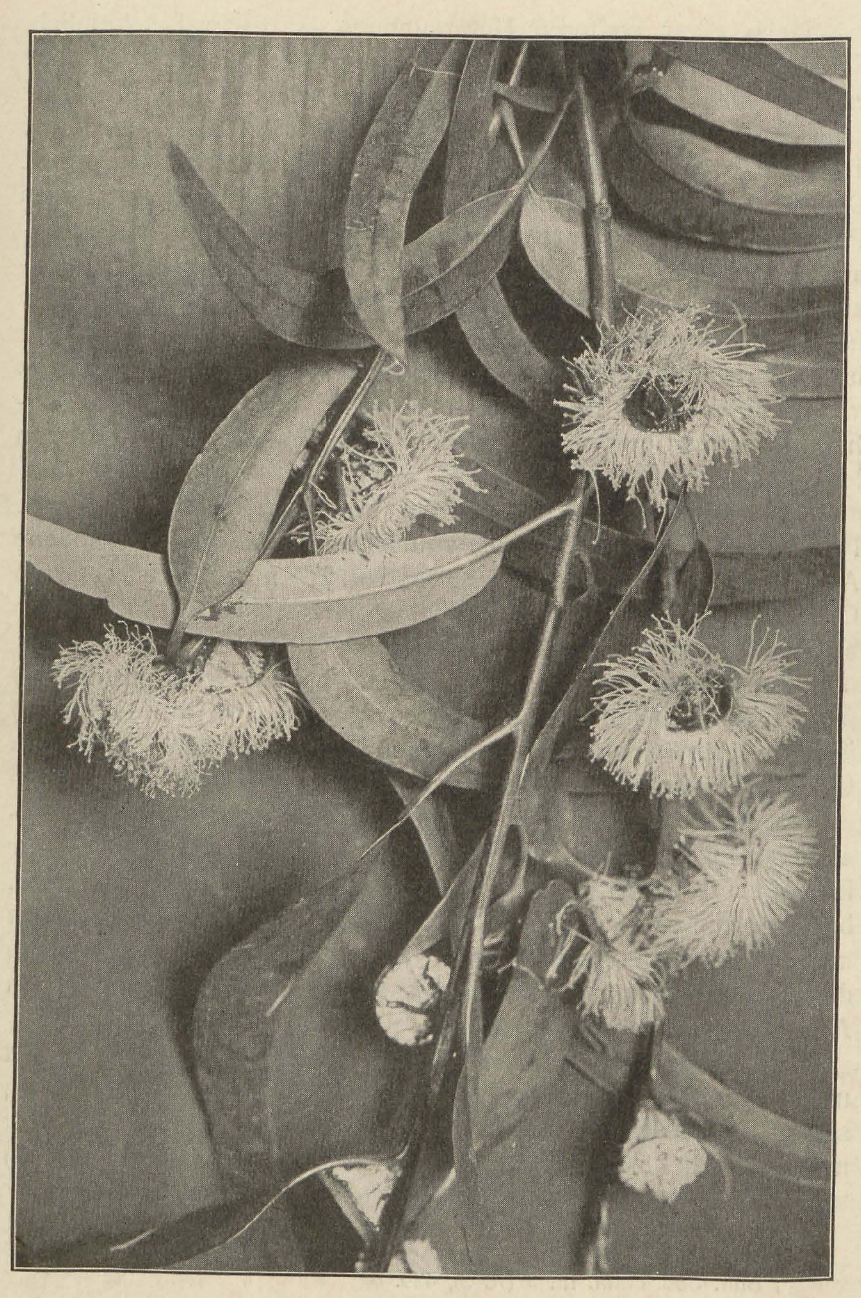


Fig. 23.
Blühender Zweig von *Eucalyptus globulus.*

Nach einer weiteren Untersuchung ist es wahrscheinlich, daß das Globulusöl neben α-Pinen auch noch andre Terpene enthält. Bouchardat und Tardy[1]) erhielten nämlich bei der Einwirkung von Ameisensäure auf die von 156 bis 157° siedende Terpenfraktion des Öls Terpineol, Isoborneol und Fenchylalkohol. Die Bildung des Terpineols erklärt sich aus der Gegenwart des Pinens, während die Entstehung des Isoborneols und des Fenchylalkohols möglicherweise auf Camphen und Fenchen zurückzuführen ist. Die Beobachtungen von Bouchardat und Tardy haben Schimmel & Co.[2]) im wesentlichen bestätigen können, nur ist es ihnen nicht gelungen, durch Erhitzen einer Terpenfraktion vom Sdp. 155° mit Benzoesäure auf 150° Fenchylalkohol zu erhalten. Camphen war aber in den um 155° siedenden Fraktionen leicht nachzuweisen.

Der unangenehme, stechende und zum Husten reizende Nebengeruch des rohen Eucalyptusöls wird durch verschiedene Aldehyde, hauptsächlich Valeraldehyd neben Butyl- und Capronaldehyd[2]) hervorgerufen. Außer diesen Körpern finden sich im Vorlauf nach G. Bouchardat und Oliviero[3]) Äthyl- und Amylalkohol sowie nach Wallach und Gildemeister[4]) nicht näher bestimmte Fettsäuren. Der von Schimmel & Co.[2]) isolierte Amylalkohol siedete nach der Reinigung über das Chlorcalciumanlagerungsprodukt bei 131° und bildete ein Phenylurethan (Smp. 52 bis 53°), das mit dem des technischen Isoamylalkohols keine Schmelzpunktserniedrigung gab, so daß offenbar in dem Öl Isoamylalkohol vorkommt. Schimmel & Co. befreiten die um 140° siedenden Anteile des Öls durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte von Terpenen, wonach an dem zurückbleibenden Öl der charakteristische Geruch nach Amylacetat wahrnehmbar war.

Die über 200° siedenden Anteile des Öls sind linksdrehend und spalten bei der Destillation eine Säure (Essigsäure?) ab; sie enthalten demnach einen Ester. Nach dem Verseifen erhält man einen bei 215 bis 220° siedenden Alkohol. Wie Wallach[5])

---

[1]) Compt. rend. **120** (1895), 1417.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 47.
[3]) Bull. Soc. chim. III. **9** (1893), 429.
[4]) *Loc. cit.* 283.
[5]) Liebigs Annalen **346** (1906), 227.

gefunden hat, ist es kaum zweifelhaft, daß dieser Alkohol die optisch aktive Modifikation des von ihm synthetisch dargestellten Pinocarveols[1]) ist. Der durch den sauren Phthalester (Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Alkohols in ätherischer Lösung) gereinigte Alkohol hat folgende Konstanten: Sdp. 92° (12 mm), d 0,9745, $[\alpha]_D$ — 52,45° (in 12,75 %iger Lösung), n_{D20° 1,49630. Die Analyse ließ keinen Zweifel darüber, daß dem Alkohol die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}OH$ zukommt. Das Phenylurethan ließ sich in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine bei 94 bis 95°, der andre bei 82 bis 84° schmolz. Durch Oxydation entstand aus dem Alkohol ein Keton $C_{10}H_{14}O$, das zwei Semicarbazone lieferte (Smp. 209 bis 210° und über 300°). Das Semicarbazon vom Smp. 209 bis 210° trat als Hauptprodukt auf. Während das freie Keton $C_{10}H_{14}O$ die größte Ähnlichkeit mit dem Pinocarvon aufwies, siedete das Oxim bei 140° (20 mm) und erstarrte nach starkem Abkühlen zu einer strahlig-kristallinischen Masse, die einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als Pinocarvoxim besitzt. Vielleicht sind die Unterschiede dadurch bedingt, daß das eine Oxim aktiv, das andre inaktiv ist.

In dem Destillationsnachlauf eines Öls haben Schimmel & Co.[2]) Kristalle beobachtet, die durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit und durch Umkristallisieren aus 70 %igem Alkohol in glänzenden, fast geruchlosen Nadeln vom Smp. 88,5° erhalten wurden. Sdp. 283° (755 mm); $[\alpha]_D$ - 35° 29′ (12 %ige Lösung in Chloroform). Durch die Elementaranalyse wurden Zahlen gefunden, die für einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{25}OH$ stimmen. Es wurde versucht, den Alkohol mittels Essigsäureanhydrid zu acetylieren, das Reaktionsprodukt enthielt aber nur 5 % Ester, der größte Teil des Alkohols war unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff übergegangen. Zur Wasserabspaltung eignet sich am besten 90 %ige Ameisensäure. Hierbei entsteht ein Gemisch von rechts- und linksdrehenden Kohlenwasserstoffen. Durch sehr häufig wiederholte fraktionierte Destillation gelang eine Trennung zweier isomerer Sesquiterpene, die

[1]) Liebigs Annalen **346** (1906), 221. Vgl. auch H. Schmidt (Berl. Berichte **62** [1929], 2947), der ganz reines Pinocarveol aus dem Phenylurethan herstellte.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 45.

nach Behandeln mit wäßrigem Kali und Destillation über metallischem Natrium folgende Konstanten aufwiesen: I. (l-Sesquiterpen) Sdp. 102 bis 103° (6 mm), 247 bis 248° (748 mm), $d_{15°}$ 0,8956, $\alpha_D - 55° 48'$, $n_{D20°}$ 1,49287. II. (d-Sesquiterpen) Sdp. 265,5 bis 266° (750 mm), $d_{15°}$ 0,9236, $\alpha_D + 58° 40'$, $n_{D20°}$ 1,50602.

Auch bei Einwirkung andrer wasserabspaltender Mittel, wie Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, wurden beide Kohlenwasserstoffe, wenn auch in schwankenden Mengenverhältnissen, erhalten.

Der im vorstehenden beschriebene Sesquiterpenalkohol, sowie beide sich von ihm ableitenden Sesquiterpene, stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften mit keinem der bisher bekannten Isomeren überein.

F. W. Semmler und E. Tobias[1]) nannten diesen Alkohol Globulol. Er ist nach ihrer Ansicht sicherlich physikalisch und vielleicht auch chemisch verschieden vom Eudesmol; es könnten aber zwischen dem Eudesmol und dem Globulol ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie zwischen dem Borneol und dem Isoborneol.

Mit Chromsäure liefert Globulol eine in orangeroten Nadeln kristallisierende Verbindung, die bei 78° schmilzt[2]), und die sicher wohl als Chromsäureester anzusehen ist, dessen Bildung H. Wienhaus[3]) bei einer Anzahl von Sesquiterpenalkoholen beobachtet hat.

Im Nachlauf des Öls ist, wie H. Schmidt[4]) nachwies, inaktives Terpineol enthalten, das nach Überführung in Terpinhydrat flüssiges Terpineol (Phenylurethan, Smp. 113°) gab.

Aus dem Nachlauf eines Öls von *Eucalyptus globulus* gewannen L. Ruzicka, S. Pontalti und Fr. Balas[5]) durch Destillation über Natrium und Kalium ein zwischen 122 und 131° (12 mm) siedendes, farbloses, vollständig aus Sesquiterpenen ($C_{15}H_{24}$) bestehendes Öl, wovon sie zwei Fraktionen (a und b) näher untersuchten.

Fraktion a: Sdp. 124 bis 127° (12 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9078, $\alpha_D - 12,1°$, $n_{D20°}$ 1,4968, M_D 65,80 (ber. für $C_{15}H_{24}/\overline{1}$ 64,41, für $C_{15}H_{24}/\overline{2}$ 66,14).

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 2030.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 82, Anm.
[3]) Berl. Berichte **47** (1914), 322.
[4]) Ebenda **62** (1929), 2946.
[5]) Helvet. chim. acta **6** (1923), 859.

Durch Dehydrieren dieses anscheinend bicyclischen Sesquiterpens mit Schwefel wurden bei 130 bis 145° und bei 145 bis 160° (12 mm) siedende, blaue Öle erhalten. Beide Anteile gaben schwarzglänzende Pikrate vom Smp. 122°, die beim Erhitzen mit Ammoniak ein blaues Öl lieferten. Vielleicht waren die Pikrate mit Azulenpikrat identisch. Eine Untersuchung mit größeren Mengen soll weiteren Aufschluß geben.

Fraktion b: Sdp. 127 bis 132° (12 mm), $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9172, α_D —4,3°, n_{D20° 1,5001, M_D 65,46 (ber. für $C_{15}H_{24}/\overline{_1}$ 64,41, für $C_{15}H_{24}/\overline{_2}$ 66,14). Aus diesem Sesquiterpen konnte kein kristallisiertes Chlorhydrat gewonnen werden. Die Dehydrierung lieferte in einer Ausbeute von etwa 10 % Cadalin (Nachweis als Pikrat und Styphnat).

Ein zwischen 150 und 160° (12 mm) siedender Sesquiterpenalkohol des Eucalyptusöls wurde durch einstündiges Kochen mit 85 %iger Ameisensäure in ein Sesquiterpen übergeführt. Auch dieses Sesquiterpen lieferte bei der Dehydrierung mit Schwefel Cadalin.

Demzufolge finden sich bei den Sesquiterpenverbindungen des Globulusöls bicyclische Vertreter des Cadinentypus vor, im Gegensatz zu andern Eucalyptusölen, die Eudesmol enthalten.

Baker und Smith[1]) führen aber als Bestandteil des Globulusöls Eudesmol an, ohne jedoch nähere Angaben über die Art des Nachweises zu machen.

Auch Burke und Scalione[2]) fanden Eudesmol in einem kalifornischen Öl. Nach ihnen setzte sich das von ihnen untersuchte Öl etwa folgendermaßen zusammen: 6 % Aldehyde, 21 bis 22 % Pinen, 47 % Cineol (nach der Phosphorsäuremethode bestimmt) und 23 % Alkohole.

Verfälschung. Während früher bei einem so billigen Öl wie Eucalyptusöl, von Fälschungen nie die Rede war, wird neuerdings über solche vielfach geklagt. Es sind sogar Proben solcher Produkte untersucht worden, die keine Spur von echtem Öl enthielten. Meistens waren es Campherölfraktionen[3]), die als

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 165.

[2]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 206.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 24; **1920**, 20; **1925**, 37; **1926**, 54; **1928**, 45; **1929**, 43.

Verfälschungsmittel dienten, mehrfach konnte Terpineol-Vorlauf[1]) als Zusatz ermittelt werden.

Verfälschungen werden erkannt an den abweichenden physikalischen Eigenschaften und an dem zu niedrigen Cineolgehalt, der bei den besten Ölen 80 bis 85 % beträgt.

Prüfung. Für den Wert eines Globulusöls ist der Gehalt an Cineol maßgebend, mit dessen Menge eine Zunahme des spez. Gewichts und eine Abnahme der Drehung Hand in Hand gehen. Das Deutsche Arzneibuch VI von 1926 stellt in dieser Hinsicht nur sehr allgemein gehaltene Anforderungen, indem es verlangt, daß das Öl beim Schütteln mit dem gleichen Volumen konzentrierter Phosphorsäure eine halbfeste bis feste Kristallmasse bildet, und daß die Eucalyptolfraktion, d. h. die von 170 bis 185° siedenden Anteile des Öls, mindestens 50 % beträgt, eine recht bescheidene Bedingung, wenn man bedenkt, daß gute Globulusöle etwa 70 bis 80 % Cineol und darüber enthalten.

Demjenigen, der sich über den Cineolgehalt seines Öls genauer informieren will, seien die folgenden Bestimmungsmethoden empfohlen, die sich in der Praxis gut bewährt haben.

Resorcinmethode. Sie gründet sich darauf, daß Cineol mit Resorcin ein festes Additionsprodukt bildet, aus dem Alkalilauge das Cineol wieder in Freiheit setzt. Die Ausführung ist folgendermaßen: 10 ccm Eucalyptusöl werden in einem Porzellanmörser mit 20 ccm 50 %iger Resorcinlösung durchgemischt und die — nötigenfalls nach Impfen mit etwas festem Cineolresorcin — entstandene Kristallmasse zu einem gleichförmigen Brei verrührt. Durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe und darauffolgendes Abpressen zwischen Filtrierpapier entfernt man möglichst vollständig die flüssigen Anteile, bringt den Preßkuchen sodann in ein kleines Becherglas und zersetzt ihn hierin vorsichtig unter leichtem Erwärmen mit Alkalilauge, wobei man das Becherglas wegen der großen Flüchtigkeit des Cineols zweckmäßig mit einem Uhrglas verschließt. Sobald die Zersetzung beendet ist, kühlt man ab, führt die Flüssigkeit quantitativ in ein Cassiakölbchen über, bringt das Cineol durch Nachfüllen von Wasser, oder noch besser Kochsalzlösung in

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 37; **1926**, 54; **1927**, 48; **1929**, 43.

den Kolbenhals und liest schließlich seine Menge ab. Durch Multiplikation mit 10 ergibt sich der Prozentgehalt.

Häufige Anwendung findet auch die Phosphorsäuremethode, die auf demselben Prinzip beruht wie die Resorcinmethode. Die britische Pharmakopöe läßt hiernach sowohl bei Eucalyptusöl, als auch bei Cajeputöl den Cineolgehalt bestimmen und gibt dafür folgende Vorschrift: 10 ccm Öl werden mit 4 bis 5 ccm Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,750 ($\frac{15.5°}{15.5°}$) in einem in ein Kältegemisch eingestellten Gefäß gut durchgemischt,



Fig. 24.
Heranbringen von Eucalyptusblättern zur Destillation in Spanien.

das entstandene feste Additionsprodukt in ein Stück feinen Kalikos eingeschlagen und dann zwischen einigen Lagen Filtrierpapier scharf abgepreßt. Der Preßkuchen wird mit warmem Wasser zersetzt und das auf diese Weise wieder frei gewordene Cineol dem Volumen nach bestimmt.

Schneller kommt man durch Ermittelung des Erstarrungspunktes zum Ziele, was noch den Vorzug der Ölersparnis für sich hat. Das Verfahren ist vor einigen Jahren von C. Kleber und W. v. Rechenberg ausgearbeitet worden und hat sich als recht brauchbar erwiesen. Für die Bestimmung kann der in Bd. I, S. 707 beschriebene Apparat Verwendung finden. Recht empfehlenswert

für den vorliegenden Zweck ist aber ein Gefrierrohr, das zur Vermeidung allzu schneller Abkühlung und Erwärmung doppelwandig ist und direkt in die Kältemischung eingesetzt wird. Die Länge eines solchen Gefäßes beträgt etwa 18 cm, der äußere Durchmesser 3 cm und der innere 2 cm. Eine im oberen Teil angebrachte Öffnung stellt die Verbindung des Zwischenraumes mit der äußeren Luft her. Die Außenwand trägt etwa 5 cm vom oberen Rand entfernt 3 Ausstülpungen, die dazu dienen, das Gefrierrohr beim Einhängen in die Kältemischung zu stützen. Um ein eventuelles Beschlagen der Innenwandungen zu verhüten, gibt man etwas gekörntes Chlorcalcium oder einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure in den Zwischenraum.

Für die Untersuchung bringt man etwa 10 ccm Öl in das Gefriergefäß und stellt zunächst den ungefähren Erstarrungspunkt auf die bei Anisöl und Fenchelöl übliche Weise fest, wobei man eine aus Eis und Kochsalz bereitete Kältemischung benutzt. Sobald das Öl wieder geschmolzen ist, beginnt die eigentliche Bestimmung. Als Erstarrungspunkt gilt jetzt die Temperatur, bei der sich die ersten Kristalle zeigen, die Kristallisation also eben einsetzt. Während des Abkühlens wird das Glas von Zeit zu Zeit aus der Kältemischung herausgenommen, die Flüssigkeit mit dem in halbe Grade eingeteilten Thermometer umgerührt und zum Einleiten der Kristallisation etwa 1° oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes ein Cineolkriställchen zugesetzt. Aus dem so ermittelten Erstarrungspunkt kann man in der in Bd. I, S. 772 befindlichen Tafel den Cineolgehalt des Öls unmittelbar ablesen.

Öle mit weniger als 70 % Cineol werden vorher mit der gleichen Menge Cineol vermischt, da die Resultate sonst ungenau sind. In diesem Falle muß man dann von dem gefundenen Wert 50 abziehen und die Differenz mit 2 multiplizieren, um den Cineolgehalt des ursprünglichen Öls zu erfahren. Dieselbe Maßnahme gilt auch für die beiden anderen Methoden.

Aufbewahrung. Beim Aufbewahren im Dunkeln oder am Tageslicht setzt sich aus diesem Öl ein fester Körper ab, eine Erscheinung, die auch bei einer großen Anzahl von andern Ölen, wie z. B. von *Eucalyptus punctata, E. dumosa, E. goniocalyx, E. hemilampra, E. intertexta, E. maculosa, E. oleosa, E. populi-*

folia, E. quadrangulata und *E. resinifera* beobachtet wurde. Der weiße Niederschlag ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chloroform, unlöslich. Über die Zusammensetzung des Körpers, der wahrscheinlich durch Zersetzung eines den genannten Ölen gemeinsamen Bestandteils entsteht, ist noch nichts bekannt.

Nach Baker und Smith[1]) ist diese feste Verbindung bei den Ölen der „Gum"-Gruppe und den damit nahe verwandten Spezies, aber niemals bei den pinenreichen und dabei cineolarmen, sowie den phellandrenhaltigen Ölen wahrgenommen worden.

808. Öl von Eucalyptus nepeanensis.

Blätter und Zweigenden des in Neusüdwales vorkommenden *Eucalyptus nepeanensis* Baker et Smith gaben bei der Destillation 0,52 % Öl. $d_{15°}$ 0,9259; $\alpha_D + 1{,}1°$; $n_{D20°}$ 1,4677; V. Z. 3,6; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält Pinen, Cineol (über 50 %) und ziemlich viel Sesquiterpen[2]).

809. Öl von Eucalyptus cordata.

Das Vorkommen von *Eucalyptus cordata* Labill.[3]) beschränkt sich nach Baker und Smith[4]) auf Tasmanien. Aus den Blättern wurden 2,32 % Öl erhalten. d 0,9138; $\alpha_D + 9{,}3°$; $n_{D16°}$ 1,4695[5]); S. Z. 2,76; E. Z. 12,09; löslich in 1¼ Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl besteht hauptsächlich aus Cineol und enthält außerdem Pinen, aber kein Phellandren.

810. Öl von Eucalyptus australiana.

Herkunft. *Eucalyptus australiana* Baker et Smith, ein Baum, der früher als *E. amygdalina* var. *australiana* bezeichnet wurde, ist nach neueren Untersuchungen eine echte Art[6]). Während

[1]) Research, II. Aufl. S. 419. An dieser Stelle findet sich auch eine vollständige Liste derjenigen Öle, bei denen der Niederschlag beobachtet worden ist.

[2]) Research, II. Aufl. S. 167. — In der I. Aufl. des „Research" ist dieses Öl als das von *E. bicolor* beschrieben worden.

[3]) Vgl. Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 282.

[4]) Research, S. 209.

[5]) Smith, *loc. cit.* 44.

[6]) Research, II. Aufl. S. 169.

E. amygdalina nur auf Tasmanien vorkommt, bewohnt *E. australiana* verschiedene Gegenden von Neusüdwales. Der „Black peppermint“ genannte Baum scheint in seinen ursprünglichen, hoch gelegenen Verbreitungsgebieten verschwunden zu sein und sich jetzt in niedriger gelegenen Gegenden angesiedelt zu haben, wo er Öl erzeugt, das fast kein Phellandren mehr, dagegen um so mehr Cineol enthält[1]).

Gewinnung. Die Blätter und Zweigenden dieser Art zeichnen sich durch großen Ölreichtum aus. Es wurden nach Baker und Smith erhalten: im Juni 2,5, im Juli 3, im August 3,2, im September 3,4 und im November 4,4 % Öl.

Das Öl, das während der ersten Stunde überdestilliert, wird getrennt gesammelt und zu pharmazeutischen Zwecken verkauft; es enthält etwa 70 oder mehr % Cineol. Das nach der ersten Stunde überdestillierende Öl findet bei der Erzaufbereitung Verwendung.

Zeitweise sind von diesen Ölen sehr bedeutende Mengen hergestellt worden.

Eigenschaften[2]). $d_{15°}$ 0,9141 bis 0,9223; $\alpha_D + 2,5$ bis $+ 5,4°$; $n_{D20°}$ 1,4632 bis 1,4644; V. Z. 8,9 bis 10; V. Z. nach Actlg. 31,5 bis 47; löslich in 1,2 Vol. 70%igen Alkohols; Cineolgehalt 63 bis 66 %.

Für das bei der Gewinnung fraktioniert aufgefangene Öl gibt Penfold folgende Zahlen:

	In der ersten Stunde übergehendes Öl	In der zweiten Stunde übergehendes Öl
$d_{15°}$	0,919 bis 0,920	0,9124 bis 0,9157
α	$+1,3$ bis $+3,5°$	$+3,4$ bis $+5°$
$n_{D20°}$	1,4616 bis 1,4628	1,4653 bis 1,4700
1 Vol. löslich in	1,2 Vol.	1,3 bis 1,5 Vol. 70%igen Alk.
Cineolgehalt . .	70 bis 80%	25 bis 40%

Zusammensetzung[2]). Außer Cineol enthält das Öl Pinen und unter Umständen (s. weiter unten) auch Phellandren. Von Alkoholen sind vorhanden: l-α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 112°; Nitrolpiperidin, Smp. 159 bis 160°) und Geraniol, und von Aldehyden Citral (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 199 bis 200°).

---

[1]) Vgl. Baker u. Smith, Proceed. Royal Soc. of N. S. W. Dezember 1915.

[2]) Baker u. Smith *loc. cit.* — Penfold, Perfum. Record 13 (1922), 324.

Aus den Blättern und Zweigen von *Eucalyptus australiana*, und zwar von kultivierten Pflanzen, die man seit 1917 in Ashfield bei Sydney aus Samen gezogen hatte, gewann A. R. Penfold[1]) durch Wasserdampfdestillation verschiedene Öle, die kein Phellandren enthielten im Gegensatz zu einem Öl, das man aus dem wilden, in Wyndham, N. S. W., vorkommenden Baum gewonnen hatte. Aus der Tatsache, daß die für die Kulturen in Ashfield verwendeten Samen von den Wildlingen aus Wyndham stammten, geht nach Penfold hervor, daß der Phellandrengehalt des Öls mit den Bodenverhältnissen zusammenhängt. Auch früher untersuchte, aus andern Distrikten (Nerrigundah usw.) stammende phellandrenhaltige Öle von *Eucalyptus australiana* sprechen für diese Annahme. Diese Beobachtung ist insofern von praktischer Bedeutung, als nur phellandrenfreies, nicht aber phellandrenhaltiges Öl von *Eucalyptus australiana* — wegen seines hohen Cineolgehaltes — für pharmazeutische Zwecke wertvoll ist.

811. Öl von Eucalyptus australiana var. latifolia.

Eucalyptus australiana var. *latifolia* Baker et Smith, die südlichste Art dieser Gattung, ist ein großer Baum mit breiten Blättern, der oft mit *Eucalyptus dives* verwechselt wird[2]); er kommt in verschiedenen Gegenden von Neusüdwales, vor allem in Moruya und in Victoria vor[3]). Durch Destillation der Blätter erhält man etwa 2% eines wasserhellen Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,917 bis 0,922, α bis zu $+4°$, $n_{D20°}$ 1,4611, V. Z. 8, Cineolgehalt 60 bis 70%. Manchmal enthält das Öl Spuren von Phellandren. Die aus Moruya stammenden Muster konnte Penfold[4]) von dem Öle von *Eucalyptus australiana* nicht unterscheiden. Sie enthielten Cineol, Pinen, Terpineol und Ester. Die Blätter von *Eucalyptus australiana* var. *latifolia* werden meistens zusammen mit denen von *Eucalyptus Consideneana* destilliert.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **60** (1926), 55.

[2]) Nach Penfold u. Morrison ist *E. australiana* var. *latifolia* identisch mit *E. dives* var. B. (s. Nr. 887).

[3]) Research, II. Aufl. S. 174.

[4]) Perfum. Record **13** (1922), 324.

Gruppe IVa.

Öle mit mehr als 40% Cineol, die kein Phellandren, aber wenig Pinen und Aromadendral enthalten.

812. Öl von Eucalyptus elaeophora.

In den zentralen Distrikten von Neusüdwales und in Victoria kommt der „Bundy" oder „Half box" genannte *Eucalyptus elaeophora* F. v. M. (*E. Cambagei* Deane et Maiden; *E. goniocalyx* F. v. M. var. *pallens* Benth.)[1]) vor. Die Blätter enthalten nach Baker und Smith[2]) 0,5 bis 0,84% Öl. $d_{15°}$ 0,9198 bis 0,9266; α_D + 3,1° bis + 3,35°, in einem Fall ganz schwach linksdrehend; $n_{D20°}$ 1,4663; V. Z. 8,2 bis 8,7; löslich in 1¼ Vol. 70%igen Alkohols. Bestandteile sind Cineol (bis über 60%) Pinen, Aromadendral und Eudesmol.

Unter den Namen „Apple Jack" und „Ironbark" kommt nach A. R. Penfold[3]) ein Produkt auf den Markt, das aus einem Gemisch der Öle von *Eucalyptus elaeophora* F. v. M. und *Eucalyptus sideroxylon* A. Cunn. besteht. Die letztere Art wächst in der Gegend von Bendigo und Maryborough in Victoria, *Eucalyptus elaeophora* bei St. Arnaud, Navarre und Avoca. Das Öl hat folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9175 bis 0,9224, α + 0,5 bis 1°, $n_{D20°}$ 1,4612 bis 1,4624, Cineolgehalt 65 bis 72%.

Nach W. K. Burnside haben die getrennt destillierten Öle der beiden Arten folgende Eigenschaften:

	Ironbark (*E. sideroxylon*)	Apple Jack (*E. elaeophora*)
$d_{15°}$	0,915 bis 0,919	0,916 bis 0,922
Cineolgehalt . .	65 bis 70%	65 bis 75%
Ausbeute . . .	1,5 bis 2,5%	1,5 bis 2,5%

813. Öl von Eucalyptus punctata.

Eucalyptus punctata DC.[4]) heißt in Australien „Grey Gum" und liefert außer Kino ein sehr hartes Nutzholz. Er findet sich im ganzen Küstendistrikt von Queensland bis zur Grenze von Victoria.

---

[1]) Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 275.

[2]) Research, II. Aufl. S. 177.

[3]) Perfum. Record **13** (1922), 324.

[4]) Maiden (*loc. cit.* 506) gibt als Synonymum für diese Art an: *Eucalyptus tereticornis* var. *brachycorys* Benth.; Baker und Smith führen dieses nicht an.

Zur Gewinnung des Öls wurden von Baker und Smith[1]) Blätter und junge Zweige verwendet und im ganzen neun Destillationen mit Material aus verschiedenen Gegenden ausgeführt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 0,63 und 1,19 %. Das spezifische Gewicht lag zwischen 0,9129 und 0,9297 bei 15°. Zwei Öle waren linksdrehend ($[\alpha]_D$ — 0,92 und — 2,52°), die übrigen sieben rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ + 0,54 bis + 4,44°). Ein Durchschnittsmuster sämtlicher Destillate hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,927[1]), $n_{D16°}$ 1,4774[2]), der Cineolgehalt, nach dem Phosphorsäureverfahren bestimmt, betrug 46,4 bis 64,5 %. Phellandren war in dem Öl nicht vorhanden, vermutlich aber Aromadendral[1]).

An Handelspräparaten wurden von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften beobachtet: $d_{15°}$ 0,9060, α_D + 4° 10′, löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl zeigte eine starke Cineol- und keine Phellandrenreaktion und enthielt geringe Mengen Cuminaldehyd[3]).

814. Öl von Eucalyptus tereticornis var. cineolifera.

Eucalyptus tereticornis Smith, var. *cineolifera* Smith et Baker, „Red gum" findet sich in Armidall und Marulan in Neusüdwales[4]). Blätter und Zweigenden gaben bei der Destillation 0,9 bis 0,94 % Öl. $d_{15°}$ 0,9075 bis 0,9112; α_D + 0,6 bis + 1,5°; $n_{D20°}$ 1,4697 bis 1,4703; V. Z. 3,7; löslich in 1½ bis 1¾ Vol. 70 %igen Alkohols. Von dem Öl von *E. tereticornis* unterscheidet es sich durch einen größeren Gehalt an Cineol, der etwa 50 bis 60 % beträgt. Es enthält Pinen, wenig Aromadendral und Sesquiterpen.

815. Öl von Eucalyptus cosmophylla.

Der auf der Känguru-Insel und in der Gegend von Adelaide in Südaustralien heimische *Eucalyptus cosmophylla* F. v. M. ist ein strauchartiger Baum, der aber manchmal eine Höhe von

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **31** (1897), 259; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 27. — Research, S. 80.

[2]) Smith, *loc. cit.* 45.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 99.

[4]) Research, II. Aufl. S. 181.

50 Fuß erreicht. Ölausbeute aus Blättern und Zweigenden 0,62%. d_{15° 0,9108; α_D — 3,2°; n_{D20° 1,4659; V. Z. 5,6; löslich in 7 Vol. 70%igen Alkohols. Cineolgehalt etwa 50%. Sonstige Bestandteile sind l-Pinen und Aromadendral[1]).

816. Öl von Eucalyptus stricta.

Eucalyptus stricta Sieb. (*E. microphylla* A. Cunn., part.; *E. Cunninghammii* G. Don., part.) gehört ebenfalls zu den strauchartigen Eucalypten. Er bewohnt einen Teil von Neusüdwales. Das Öl wurde von Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von 0,49% destilliert. Es enthält sehr viel Cineol sowie Pinen und Eudesmol. d_{15° 0,9246; $[\alpha]_D$ — 3,8°; n_{D16° 1,4711[3]); S. Z. 0,8; E. Z. 1,7; löslich in 1¼ Vol. 70%igen Alkohols.

817. Öl von Eucalyptus oleosa.

Eucalyptus oleosa F. v. M. (*E. socialis* F. v. M.; *E. turbinata* Behr.) gehört zu den strauchartigen Eucalypten. Er bewohnt Queensland, Victoria, Westaustralien und das westliche Binnenland von Neusüdwales, wo er „Red“ oder „Water mallee“[4]) genannt wird. Das Öl (Ausbeute 1,064%) bildet nach Baker und Smith[5]) eine rötlich orangebraune Flüssigkeit und besteht in der Hauptsache aus Cineol. Pinen, Aromadendral und ein Sesquiterpen sind die übrigen Bestandteile. Beim Stehen setzt sich aus dem Öl eine feste Substanz ab. d_{15° 0,925; $[\alpha]_D$ — 1,62°; n_{D16° 1,4746[6]); S. Z. 3,4; E. Z. 1,5; löslich in 1¼ Vol. 70%igen Alkohols. Ein von Schimmel & Co. untersuchtes, angeblich von *Eucalyptus oleosa* stammendes Muster zeigte folgendes Verhalten: d_{15° 0,9172, α_D + 0° 3′, löslich in 2,5 Vol. 70%igen Alkohols u. m.

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 192.

[2]) Research, S. 121.

[3]) Smith, *loc. cit.* 44.

[4]) Als „Mallee“ bezeichnet man nach Baker u. Smith in Australien solche Eucalypten, die sich in ihrem Wachstum von andern dieser Art dadurch unterscheiden, daß sie von einem ausgebreiteten Wurzelstock eine Anzahl von Sprossen (Stockausschläge) entsenden.

[5]) Research, S. 118. — Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 165.

[6]) Smith, *loc. cit.* 44.

818. Öl von Eucalyptus dumosa.

Im trocknen Binnenlande von Neusüdwales, Südaustralien, Victoria und auf der Känguru-Insel kommt *Eucalyptus dumosa* A. Cunn.[1]) („Bull mallee", auf der Känguru-Insel „Red mallee") vor. Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[2]) etwa 1 %. $d_{15°}$ 0,904 bis 0,915; α_D + 2,2 bis + 16,4°; $n_{D20°}$ 1,4667 bis 1,4703; V. Z. 2,9 bis 3,7; löslich in 1¾ Vol. 70 % Alkohols, in einem Falle war von 80 %igem 1 Vol. erforderlich. Bestandteile: Cineol (etwa 40 %), d-Pinen, wahrscheinlich Aromadendral und vielleicht auch Eudesmol.

Schimmel & Co. bestimmten an Handelspräparaten: $d_{15°}$ 0,9211 bis 0,9279, α_D + 9° 26′ bis — 5° 13′, löslich in 1,5 bis 2,4 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. Keine Phellandrenreaktion.

819. Öl von Eucalyptus polybractea.

Eucalyptus polybractea R. T. Baker („Blue mallee"; „Silverleaf mallee")[3]), ein „Mallee"-strauch[4]), ist im Binnenlande von Neusüdwales heimisch. Er bildet mit *E. dumosa* die „Blue mallee" des sog. „Whipstickscrubs", einer trostlosen, mit niedrigen Eucalypten bedeckten Gegend in Bendigo (Victoria), wo er im großen destilliert wird[5]). *E. polybractea* ist eine der wichtigsten Arten zur Gewinnung von cineolreichem Öl, weshalb der Strauch auch in Victoria angebaut wird. Das schwach gelb gefärbte Öl wurde nach Baker und Smith[6]) in einer Ausbeute von 1,35 % gewonnen. Die Höhe des Ertrages des in technischem Maßstab gewonnenen Öls hängt ab von dem Zeitpunkt der Destillation und dem Gehalt an jungen Blättern. Diese geben in gut zerkleinertem Zustand 2,9 %, während aus alten Blättern nur 1,43 % erhalten werden. Es wird in Australien in größeren Mengen

[1]) Nach Maiden (A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. I, S. 97) ist *Eucalyptus dumosa* A. Cunn. synonym mit *E. incrassata* Labill. var. *dumosa* A. Cunn.

[2]) Research, II. Aufl. S. 187.

[3]) Perfum. Record 5 (1914), 22.

[4]) Siehe Anm. 4, S. 366.

[5]) Bendigo Advertiser vom März 1913; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 50.

[6]) Research, S. 116. — Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 692; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 30.

dargestellt[1]) und soll sich für bestimmte Zwecke vorzüglich eignen[2]). d_{15° 0,922 bis 0,930; α_D 0° bis +1,8° (bei sehr hohem Aldehydgehalt kann auch Linksdrehung vorkommen); n_{D20° 1,4594 bis 1,4616; löslich in 1 bis 1,2 Vol. 70 %igen Alkohols. Der charakteristische cuminartige Geruch wird durch die Gegenwart von Aldehyden bedingt[3]).

Schimmel & Co.[4]) fanden bei einem vom technologischen Museum in Sydney erhaltenen Öl: d_{15° 0,9193, α_D −1° 3′, n_{D20° 1,46743, nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trat Opalescenz ein. Die Phellandrenreaktion fiel negativ aus. An Handelspräparaten beobachtete die Firma: d_{15° 0,9282 bis 0,9301, α_D +0° 10′ bis +0° 41′, n_{D20° 1,45921 bis 1,46111, löslich in 4 Vol. 60 %igen und in 1,6 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. Der Cineolgehalt betrug 85 bis 94 %, der Erstarrungspunkt wurde einmal zu −3,8° gefunden.

Ein von J. C. Umney und C. T. Bennett[5]) untersuchtes Öl von *Eucalyptus polybractea* (d 0,929; α_D +0; Cineolgehalt 79 bis 80 %, nach der Phosphorsäuremethode bestimmt) war nach E. M. Holmes[6]) kein normales Destillat. Auch Schimmel & Co.[4]) sind dieser Ansicht.

Bestandteile des Öls sind Cineol, Pinen und Australol, ein Phenol, das nach J. C. Earl und V. M. Trikojus[7]) identisch mit p-Isopropylphenol, $C_9H_{12}O$, ist. Seine Eigenschaften sind: Smp. 60°, Benzoylderivat 71,5°.

Das Öl enthält außerdem Aromadendral, unter welcher Bezeichnung Baker und Smith ein Gemenge verschiedener cuminartig riechender Aldehyde verstehen.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Aromadendrals ist noch nicht vollständig geklärt. Sicher ist, daß ein Teil aus dem optischen inaktiven Cuminaldehyd[8]) besteht, der von den übrigen Aldehyden durch Bisulfitlösung getrennt werden kann.

[1]) Siehe Anm. 5, S. 367.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 29.

[3]) Penfold, Perfum. Record **13** (1922), 324.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 29.

[5]) Pharmaceutical Journ. **74** (1905), 143.

[6]) Ebenda 211.

[7]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **59** (1926), 301. Nach Chem. Abstracts **20** (1926), 2560.

[8]) Bd. I, S. 526.

Ferner steht fest, daß im Aromadendral der optisch aktive Tetrahydrocuminaldehyd, Phellandral[1] $C_{10}H_{16}O$ enthalten ist. Dieser verbindet sich nicht mit Bisulfit, wohl aber mit Sulfit und stimmt in seinen Eigenschaften teilweise mit dem von Baker und Smith Cryptal genannten Aldehyd überein. Diese, sowie Penfold halten aber Phellandral für verschieden von Cryptal, denn sie führen bei mehreren Ölen, z. B. denen von *E. polybractea, E. hemiphloia, E. cneorifolia* und *E. Bakeri*, beide als Bestandteile an.

Eine Übersicht über die Eigenschaften der Aldehyde gibt die folgende Tabelle.

	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	Oxim	Phenylhydrazon	Semicarbazon
Cuminaldehyd[2] . . .	0,9815	±0	—	58 bis 59°	126 bis 127°	210 bis 211°
Phellandral						
aus Wasserfenchelöl[1]	0,9445	—36° 30′	1,4911	87 bis 88°	122 bis 123°	202 bis 204°
aus β-Phellandren[3] .	—	—	—	87°	—	204 bis 205°
aus *E. Bakeri*[4] . . .	—	—	—	87 bis 88°	—	—
Cryptal						
aus *E. hemiphloia*[5] .	0,9436	—76,02°	1,4830	flüssig	flüssig	176 bis 177°
aus *E. polybractea*[5]	0,9448	—49,7°	1,4849	flüssig	flüssig	180°
aus *E. Bakeri*[4]	—	—	—	—	—	183°

Nach J. L. Simonsen und A. R. Penfold[6]) ist Cryptal 4-Isopropyl-Δ^2-cyclohexenaldehyd. Bei der Oxydation des Cryptals mit Kaliumpermanganat erhielten die Genannten d-α-Isopropylglutarsäure.

820. Öl von Eucalyptus cneorifolia[7]).

Das Öl dieser auf der Känguru-Insel wachsenden, strauchartigen *Eucalyptus*-Art ist schon vor vielen Jahren auf dem Markt erschienen. Eine Firma in Adelaide, die es in den Handel brachte, hatte es zuerst als von *Eucalyptus oleosa* abstammend bezeichnet. Dies hatte seinen Grund darin, daß *E. cneorifolia* DC., „Narrow-leaved mallee", früher als Varietät von *E. oleosa* angesehen wurde[8]).

Die Destillation (Ausbeute 1,8 bis 2 %), die früher in ziemlichem Umfang auf der Känguru-Insel betrieben wurde, ist neuerdings dort aufgegeben worden, da das Öl wegen seines

[1]) Bd. I, S. 542.
[2]) Bd. I, S. 526.
[3]) Wallach, Liebigs Annalen **340** (1905), 13.
[4]) Penfold, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **61** (1927), 179.
[5]) Research, II. Aufl. S. 316.
[6]) Journ. Soc. chem. Ind. **48** (1929), 1112.
[7]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 127.
[8]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 44.

zu niedrigen Cineolgehalts nicht mit den hochprozentigen Ölen konkurrieren kann[1]). $d_{15°}$ 0,9171 bis 0,9229; α_D — 3,3 bis — 7,5°; $n_{D20°}$ 1,4664 bis 1,4697; V. Z. 16; löslich in 1 1/4 bis 3 1/2 Vol. 70 %igen Alkohols[2]).

Zwei der Firma Schimmel & Co. bemusterte Destillate dieser Art, ein rohes und ein rektifiziertes Produkt, verhielten sich folgendermaßen[3]):

	Farbe	$d_{15°}$	α_D	lösl. in 70 %ig. Alk.
Rohöl	hellbraun	0,9192	— 7° 25′	3,5 Vol. u. m.
Rekt. Öl	gelb	0,9196	— 2° 37′	2,5 Vol. u. m.

Beide Öle waren frei von Phellandren. Der Cineolgehalt, der mit Hilfe der festen Resorcinverbindung ermittelt wurde, betrug bei dem Rohöl nur 41 %, bei dem rektifizierten aber 64 %. Der Cineolgehalt der anscheinend fraktionierten Handelsöle ist gewöhnlich höher und beträgt 70 bis 75 %[1]).

Außer Cineol enthält das Öl geringe Mengen Pinen. Der bei der Dampfdestillation (Rektifikation ?) des Öls hinterbleibende Rückstand besteht nach A. R. Penfold und R. Grant[4]) zu etwa 6,5 % aus Australol[5]), zu 5 % aus Cuminal mit etwas Phellandral, zu 18 % aus Cryptal, ferner aus Sesquiterpenen, Sesquiterpenalkoholen und polymerisierten Körpern.

821. Öl von Eucalyptus Bakeri.

Eucalyptus Bakeri Maiden ist ein 30 bis 50 Fuß hoher, weidenartiger Baum, der in Neusüdwales und in Queensland vorkommt und dort als „Mallee Box" bekannt ist. Die aromatisch riechenden, lufttrockenen, in verschiedenen Distrikten von Queensland und Neusüdwales gesammelten Blätter gaben nach A. R. Penfold[6]) bei der Wasserdampfdestillation 1,12 bis 2,05 % rötlichgelbes ätherisches Öl, das den Ölen von *Eucalyptus polybractea* und *E. cneorifolia* ähnelte und folgende Konstanten aufwies: $d_{15°}$ 0,9257 bis 0,9335, $\alpha_{D20°}$ — 0,7° bis + 1,2°, $n_{D20°}$ 1,4629 bis 1,4642, löslich in 1 Vol. 70 %igen Alkohols, Erstp. — 8,6

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 43.
[2]) Research, II. Aufl. S. 192. — Penfold, Perfum. Record **13** (1922), 324.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 51.
[4]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **56** (1923), 219.
[5]) Siehe S. 368 u. 371.
[6]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **61** (1927), 179.

bis —14°, E. Z. 18,6 bis 20,5, E. Z. nach Actlg. 36,9 bis 45,7, Cineolgehalt 70 bis 76 % (Phosphorsäuremethode).

Außerdem wurden in dem Öl nachgewiesen: Cymol (auf biologischem Wege durch Bestimmung des „Rideal-Walker"-Koeffizienten gegen *Bacillus typhosus*), d-α-Pinen (Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 207°), Cuminal (Semicarbazon, Smp. 210 bis 211°), Cryptal (Semicarbazon, Smp. 183°), Phellandral (Oxim, Smp. 87 bis 88°), Cuminalkohol (Cuminsäure, Smp. 115 bis 116°), der dem Phellandral entsprechende Alkohol (Phellandrol?), Isobutter-, Isovalerian- und Ameisensäure (Silbersalze), Phloroacetophenon-dimethyläther (Smp. 82 bis 83°; Monobromid, Smp. 188 bis 189°), p-Isopropyl-phenol (Australol; Smp. 62 bis 63°; Benzoylverbindung, Smp. 73 bis 74°) und ein rechtsdrehender Sesquiterpenalkohol.

822. Öl von Eucalyptus odorata.

Eucalyptus odorata Behr („Box-tree; peppermint gum-tree") ist ein über Südaustralien, Victoria und Neusüdwales verbreiteter Baum, dessen Öl nach Maiden[1]) in einer Ausbeute von 1,4 % aus frischen Blättern gewonnen wird. Baker und Smith[2]) erhielten bei der Destillation 1,87 % Öl.

Eigenschaften. d 0,899 bis 0,922 (Maiden, *loc. cit.*); d_{15° 0,9193; α_D —1,1°; n_{D20° 1,4639; V. Z. 8,5; löslich in 1½ Vol. 70 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Das Öl ist oft so reich an Cineol (identifiziert durch die Bromwasserstoffverbindung), daß es im Kältegemisch leicht zu einer festen Masse erstarrt. Aus dem Rektifikationsrückstand schieden Schimmel & Co.[3]) mit Hilfe der Bisulfitverbindung große Mengen Cuminaldehyd ab, der zur Kennzeichnung durch Oxydation in Cuminsäure übergeführt wurde. Nach Baker und Smith *(loc. cit.)* wird die Linksdrehung durch das sogenannte Aromadendral hervorgerufen. Wahrscheinlich ist also neben dem Cuminaldehyd auch Phellandral zugegen. Ferner gehört auch d-Pinen zu den Bestandteilen des Öls. Schimmel & Co. erhielten bei Handelsölen zuweilen eine starke Phellandrenreaktion.

---

[1]) The useful native plants of Australia, S. 272.

[2]) Research, II. Aufl. S. 194.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 19.

Gruppe IVb.

Öle mit über 40 % Cineol und wenig Phellandren.

823. Öl von Eucalyptus melliodora.

Eine das Tafelland von Queensland bis Victoria bewohnende Art ist *Eucalyptus melliodora* A. Cunn. („Yellow box"). Sein Öl besteht nach Baker und Smith[1]) ausschließlich aus Cineol und Pinen und einer kleinen Menge Phellandren, das aber in den in der kalten Jahreszeit geernteten Blättern zu fehlen scheint. Die Ausbeute an Öl beträgt 0,87 % oder weniger. $d_{15°}$ 0,9046 bis 0,9321; $\alpha_D + 5$ bis $+ 7,1°$; $n_{D20°}$ 1,4649; V. Z. 7,2 bis 21,96; löslich in 1½, meistens aber erst in 6 Vol. 70 %igen Alkohols.

Schimmel & Co. geben für ein angeblich von *Eucalyptus melliodora* stammendes Öl folgende Daten an: $d_{15°}$ 0,9222, $\alpha_D + 6° 50'$, $n_{D19°}$ 1,46110, lösl. in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

824. Öl von Eucalyptus ovalifolia var. lanceolata.

Der an einigen Stellen im Gebirge von Neusüdwales wachsende *Eucalyptus ovalifolia* R. T. Baker var. *lanceolata* Baker et Smith liefert 0,58 % bernsteingelbes Öl[2]), das in der Hauptsache aus Cineol, Pinen und Phellandren besteht: $d_{15°}$ 0,9083, $\alpha_D - 4,26°$, $n_{D16°}$ 1,4654; V. Z. 3,8, lösl. in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

825. Öl von Eucalyptus Consideneana.

Eucalyptus Consideneana Maiden findet man nicht allzuhäufig an den Küstenstrichen von Neusüdwales und im Gippsland, Victoria[3]). Aus den Blättern, die häufig mit denen von *Eucalyptus australiana* var. *latifolia* vermengt sind, gewinnt man in Nerrigundah und Moruya 1,5 bis 2 % eines hellgelben Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,920, $\alpha + 2$ bis $- 10°$, $n_{D20°}$ 1,4700 bis 1,4740, Cineolgehalt 40 bis 60 %. Außerdem

[1]) Research, II. Aufl. S. 197. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 135. — Baker u. Smith, Chemist and Druggist 57 (1900), 294. Siehe auch Parry, ebenda 58 (1901), 588; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 23.

[2]) Research, II. Aufl. S. 198.

[3]) Ebenda S. 200.

enthält das Öl Phellandren, Pinen, Terpineol, Sesquiterpen und Eudesmol. Die in der ersten Stunde übergehenden Destillate enthalten 80 % Cineol und kein Phellandren; sie finden Verwendung für medizinische Zwecke[1]).

826. Öl von Eucalyptus Risdoni.

Im Süden Tasmaniens wächst der „Risdon" oder „Drooping gum" und „Blue peppermint" genannte *Eucalyptus Risdoni* Hook. f., dessen Öl nach Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von 1,2 bis 1,52 % gewonnen wird. Das Rohöl hat die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9045 bis 0,9079, α_D — 14,1 bis — 14,6°, V. Z. 21,1 bis 27,8, $n_{D20°}$ 1,4656 bis 1,4670; löslich in 3 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält etwa 55 bis 58 % Cineol (Resorcinmethode) und wenig Phellandren. Nach dem Geruch zu urteilen, sind Piperiton und Amylacetat in dem Öl anwesend.

Ein weiterer Bestandteil dieses Öls, der aber auch im Öl von *Eucalyptus linearis* vorkommt, ist ein Phenol, das Smith[3]) Tasmanol nennt. Es wurde durch Schütteln des Rohöls mit wäßriger Natronlauge gewonnen. Das nach dem Ansäuern der Lauge erhaltene Phenol wurde mit Sodalösung von Essigsäure und Buttersäure befreit und destilliert. Sdp. 268 bis 273° (unkorr.); 175° (25 mm); $d_{23°}$ 1,077; $\alpha_D \pm 0$; $n_{D22°}$ 1,5269. Es löst sich nicht nur in Alkalilauge, sondern auch in Ammoniak und zum Teil in Sodalösung, nicht aber in Natriumbicarbonatlösung. Die Reaktion mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung ist charakteristisch; die tiefrote Farbe nach dem Verjagen des Alkohols bleibt einige Tage lang bestehen. Es enthält eine Methoxylgruppe und vermutlich zwei paraständige Phenolhydroxyle.

Unter der Bezeichnung Öl von *Eucalyptus Risdonia* wurde 1894 ein angenehm und mild riechendes Eucalyptusöl in London eingeführt. d 0,915 bis 0,916; α_D — 4° 49′. Es enthielt Cineol und Phellandren[4]).

---

[1]) Penfold, Perfum. Record 13 (1922), 324.

[2]) Research, II. Aufl. S. 202. — A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 35. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 172.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 48 (1914), 518; Perfum. Record 6 (1915), 347. — Journ. chem. Soc. 108 (1915), I. 978.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 29.

827. Öl von Eucalyptus linearis.

Eucalyptus linearis A. Cunn., der „White peppermint", wächst in Tasmanien. Baker und Smith[1]) destillierten sein Öl in einer Ausbeute von 1,1 bis 1,8 %. Es ist hauptsächlich aus Cineol (etwa 50 %) und l-Phellandren zusammengesetzt und enthält außerdem noch Piperiton, ein Sesquiterpen, das Australol[2]) genannte Phenol und vielleicht auch Eudesmol. $d_{15°}$ 0,9036 bis 0,9096; α_D —9,9 bis —21,3°; $n_{D20°}$ 1,4656 bis 1,4670; V. Z. 5,8; löslich in 5 bis 8 Vol. 70 %igen Alkohols.

Gruppe V.

Öle, die aus Pinen, Cineol und Aromadendral bestehen, und in denen nicht mehr als 40 % Cineol und meist kein Phellandren enthalten ist.

828. Öl von Eucalyptus tereticornis.

Eucalyptus tereticornis Smith („Red gum" oder „Blue gum") bewohnt einen großen Teil des östlichen Australiens. Der Baum wird auch in Britisch-Indien[3]) und in Kalifornien[4]) angepflanzt. Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[5]) 0,4 bis 0,5 %, das orangebraune Rohprodukt riecht deutlich nach Aromadendral. Phellandren kommt in dem Öl nicht vor, wohl aber eine kleine Menge Pinen und Cymol. Der Cineolgehalt betrug weniger als 5 %. Außer Aromadendral enthält das Produkt ziemlich viel Sesquiterpen. $d_{15°}$ 0,9158 bis 0,9218; α_D —9,4 bis —11,8°; $n_{D20°}$ 1,4877 bis 1,4906; V. Z. 26,7; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Blätter und kurze Zweige von *Eucalyptus tereticornis*, die in Kalifornien geerntet worden waren, enthielten nach T. P. Ghose[3]) 22,75 % Feuchtigkeit und 0,66 % ätherisches Öl

[1]) A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 19. — Research, II. Aufl. S. 202.

[2]) Siehe unter Öl von *Eucalyptus polybractea*, S. 368.

[3]) Ghose, Perfum. Record 10 (1919), 145.

[4]) Metcalf, University of California, College of Agriculture, Bull. Nr. 380. November 1924.

[5]) A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 17. Research, II. Aufl. S. 208.

(0,86 % berechnet auf trocknes Material). Das Rohöl besaß eine dunkelbraune Farbe, das rektifizierte Öl war gelb und roch angenehm, aber nicht charakteristisch. Es destillierte zwischen 155 bis 210° über und hinterließ 24 % Rückstand. Die Eigenschaften des rektifizierten Öls waren: $d_{16°}$ 0,903, α_D — 22,26°, $n_{D16°}$ 1,4905, V. Z. 27,25 (nach Entfernung der freien Säure und Aldehyde), E. Z. nach Actlg. 63,45, lösl. in 16 Vol. 70 %igen und in 1,9 Vol. 80 %igen Alkohols. Die von 170 bis 190° siedende Cineolfraktion (53 %; $d_{16°}$ 0,874; α_D — 8,56°; $n_{D16°}$ 1,4865) lieferte mit Phosphorsäure keine feste Verbindung; wie aber aus der Behandlung mit 50 %iger Resorcinlösung hervorging, enthielt sie 10,4 % Cineol. In dem Öl waren 8,4 % Aldehyde, jedoch kein Phellandren anwesend.

829. Öl von Eucalyptus punctata var. didyma.

Die var. *didyma* Baker et Smith von *Eucalyptus punctata* DC. ist über Neusüdwales weit verbreitet. Baker und Smith[1]) gewannen das Öl in einer Ausbeute von 0,18 bis 0,37 %. Es enthält 10 bis 20 % Cineol, ferner Aromadendral und ein wenig Pinen. $d_{15°}$ 0,9033 bis 0,907; $[\alpha]_D$ — 4,63 bis — 6,53°; $n_{D16°}$ 1,4868[2]); lösl. in 7 Vol. 70 %igen und in 2 Vol. 80 %igen Alkohols.

830. Öl von Eucalyptus rostrata.

Der aus Australien stammende und dort an den Ufern des Murray, Lachlan und Murrumbidgee vorkommende *Eucalyptus rostrata* Schlecht. („Murray red gum") wird vielfach in Südfrankreich, in Deutsch-Südwestafrika[3]), in den Malayenstaaten[4]), in Kalifornien[5]) sowie auch in Algerien angepflanzt, wo er der Hitze besser widerstehen soll als *Eucalyptus globulus*. Die Ausbeute aus frischen Blättern beträgt nach Maiden[6]) nur 0,1 %, nach Baker und Smith[7]) 0,137 bis 0,4 %. d 0,912 bis 0,925;

[1]) Research, II. Aufl. S. 209.
[2]) Smith, *loc. cit.* 46.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 47.
[4]) Perfum. Record 8 (1917), 161.
[5]) Metcalf, s. Anm. 4 auf S. 374.
[6]) The useful plants of Australia. London und Sydney 1889, S. 273.
[7]) Research, S. 139.

α_D — 1° 8′ bis — 13°[1]); $d_{15°}$ 0,8953 bis 0,9065; $[\alpha]_D$ — 13,05 bis — 16,98°; $n_{D16°}$ 1,4896[2]); lösl. in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Schimmel & Co. fanden bei mehreren Handelsölen $d_{15°}$ 0,9215 bis 0,9288, α_D — 0° 6′ bis — 2° 58′, lösl. in 2 bis 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Sämtliche von Schimmel & Co. untersuchten Öle waren phellandrenfrei. Ein von derselben Firma aus Algerien bezogenes Öl[3]) roch stark nach Valeraldehyd und enthielt große Mengen Cineol. Baker und Smith[4]) erwähnen als Bestandteile Cineol (etwa 10 bis 15 %), Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°) und Aromadendral. Phellandren ist nicht immer im Öl nachweisbar, sein Vorkommen scheint von der Jahreszeit abhängig zu sein.

831. Öl von Eucalyptus propinqua.

Die Blätter des in Queensland wachsenden, unter dem Namen „Grey gum" bekannten *Eucalyptus propinqua* Deane et Maiden lieferten Baker und Smith[5]) 0,235 % Öl, das im Rohzustand von roter Farbe war und folgende Eigenschaften zeigte: $d_{15°}$ 0,8989, $[\alpha]_D$ + 4,9°, $n_{D16°}$ 1,4788[6]), S. Z. 1,2, E. Z. 7,2, löslich in 8 Vol. 70 %igen Alkohols. Außer Cineol (etwa 35 %) wurden in dem Öl Pinen und Aromadendral nachgewiesen. Phellandren war nicht anwesend.

832. Öl von Eucalyptus Deanei.

Eucalyptus Deanei Maiden ist ein sehr hoher Baum, der vom östlichen Teil von Neusüdwales bis Queensland vorkommt. Ölausbeute aus den Blättern und Zweigenden 0,6 %. $d_{15°}$ 0,9216; α_D — 3,2°; $n_{D20°}$ 1,4896; V. Z. 21,4; löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile sind: Pinen, Cymol, Cineol (nicht mehr als 8 bis 10 %), Ester, Sesquiterpen und ziemlich viel Aromadendral[7]).

[1]) Wilkinson, Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 197, 198.
[2]) Smith, *loc. cit.* 46.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 40.
[4]) Research, II. Aufl. S. 210.
[5]) Research, S. 43.
[6]) Smith, *loc. cit.* 45.
[7]) Research, II. Aufl. S. 215.

833. Öl von Eucalyptus Rudderi.

Zu dieser Gruppe gehört auch *Eucalyptus Rudderi* Maiden („Red gum“[1]) oder „Red box“), eine Neusüdwales bewohnende Art, über deren Öl Baker und Smith[2]) berichten. Das in einer Ausbeute von 0,3 % aus frischen Blättern und Zweigspitzen gewonnene Rohöl hat den charakteristischen Geruch der „Box“-Öle und einen Nebengeruch nach Aromadendral; seine Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,942, α_D — 8,5°, $n_{D20°}$ 1,4898, V. Z. 6,1, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthält nur kleine Mengen Cineol (etwa 5 bis 8 %), Cymol und so gut wie kein Pinen. Die Linksdrehung des Öls scheint durch Aromadendral veranlaßt zu sein. Phellandren fehlt.

834. Öl von Eucalyptus salubris.

Eucalyptus salubris F. v. M. („Gimlet gum“) ist einer der stattlichsten Waldbäume Westaustraliens. Sein Öl, das von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 1,391 % gewonnen wurde, besaß einen starken Aromadendralgeruch. $d_{15°}$ 0,902; α_D — 5,8°; $n_{D16°}$ 1,4784; V. Z. 18,88. In 10 Vol. 70 %igen Alkohols war das Öl unlöslich, löste sich aber in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Es ist ziemlich reich an hochsiedenden Bestandteilen, indem nur 66 % unter 183° übergingen. In der über 214° siedenden Fraktion war reichlich Aromadendral enthalten. Weiter wurden in dem Öl gefunden d-Pinen, Cymol, Cineol (etwa 10 %) und Ester, die wahrscheinlich in der Hauptsache aus Geranylacetat bestanden. Das Öl verdankt seine Linksdrehung der Anwesenheit des Aromadendrals. Das Aromadendral dieses Öls wurde von Penfold[4]) in Cuminaldehyd und Phellandral zerlegt.

835. Öl von Eucalyptus occidentalis.

Das Öl von *Eucalyptus occidentalis* Endl. ist schon vor längerer Zeit von Wilkinson erwähnt worden. Später haben es Baker und Smith[5]) ausführlicher beschrieben. Die Blätter

[1]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 118.
[2]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1906**, 714; Research, II. Aufl. S. 216.
[3]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 358. — Research, II. Aufl. S. 217.
[4]) Perfum. Record **13** (1922), 324.
[5]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 358; Research, II. Aufl. S. 218.

dieser „Mallet gum“ genannten, westaustralischen Art liefern 0,954 % phellandrenfreies, im Rohzustand rötlich gefärbtes Öl, das 36 % Cineol, ziemlich viel Sesquiterpen, ferner d-Pinen und kleine Mengen Aromadendral enthält. $d_{15°}$ 0,9135; α_D +9,0°; $n_{D16°}$ 1,4717; E. Z. 2,48; nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Wilkinson gibt an: d 0,9236, $[\alpha]_D$ + 2,7°.

836. Öl von Eucalyptus exserta.

Eucalyptus exserta F. v. M. ist ein kleiner, das östliche Queensland bewohnender Baum. Ölausbeute: 0,82 %; $d_{15°}$ 0,8977; α_D + 12,2°; $n_{D20°}$ 1,4729; V. Z. 4,7; löslich in 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Als Bestandteile geben Baker und Smith[1]) an: Pinen, Cineol (etwa 30 %), Aromadendral, Sesquiterpen und Cymol (wahrscheinlich).

837. Öl von Eucalyptus marginata.

Baker und Smith[2]) erhielten aus den Jugendblättern des „Jarrah“ genannten, in Südwestaustralien vorkommenden *Eucalyptus marginata* Sm. 0,20 und aus den älteren Blättern 0,24 % Öl. Ersteres hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8889, α_D — 10,4°, $n_{D16°}$ 1,4946, letzteres $d_{15°}$ 0,9117, α_D — 8,5°, $n_{D16°}$ 1,4946, löslich in 1 bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Phellandren wurde nicht gefunden. Pinen und Cineol waren in geringer Menge vorhanden. Ferner enthielt das Öl Cymol, ein Sesquiterpen und Aromadendral, das durch sein Oxim gekennzeichnet wurde. Die hochsiedenden Bestandteile des Öls zeigten eine blaue Farbe.

838. Öl von Eucalyptus affinis.

Eucalyptus affinis Deane et Maiden wächst in den westlichen Distrikten von Neusüdwales. Die Blätter enthalten nach Baker und Smith[3]) 0,259 % Öl, das in rohem Zustand von

---

1) Research, II. Aufl. S. 220.

2) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 383.

3) Research, S. 46, 246. Siehe für die botanische Beschreibung auch: Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 101.

orangebrauner Farbe ist und größtenteils aus Aromadendren besteht, daneben Cineol und Pinen, nicht aber Phellandren enthält. Die Eigenschaften sind: d_{15° 0,9259, $[\alpha]_D + 6,05^\circ$, n_{D16° 1,4921[1]), S. Z. 1,9, E. Z. 2,79, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

839. Öl von Eucalyptus Fletcheri.

Eine über Neusüdwales verbreitete Art, *Eucalyptus Fletcheri* R. T. Baker (*„Lignum vitae“*; „Box“), enthält 0,294 % Öl, das nach Baker und Smith[2]) in überwiegender Menge l-Phellandren und ein Sesquiterpen enthält. Die übrigen Bestandteile sind Cineol (weniger als 5 %), Pinen und Aromadendral. d_{15° 0,8805 bis 0,895; $[\alpha]_D - 14,2^\circ$; n_{D16° 1,4881[3]); S. Z. 1,1 bis 2,3; E. Z. 2,2 bis 3,19; löslich in 2 Vol., zuweilen nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

840. Öl von Eucalyptus Woollsiana.

Eucalyptus Woollsiana R. T. Baker, ein „Mallee box“, wächst an einigen Stellen in Neusüdwales. Das Öl destillierten Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,44 bis 0,52 %. Es enthält sehr wenig Cineol und kein Phellandren, wohl aber Pinen, Cymol und Aromadendral. d_{15° 0,8890 bis 0,9051; $[\alpha]_D - 10,65$ bis $- 17,66^\circ$; n_{D16° 1,4895[5]); S. Z. 2,2; E. Z. 6,9; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

841. Öl von Eucalyptus albens.

Der „White box“ genannte *Eucalyptus albens* Miq.[6]) bewohnt Victoria und einen Teil von Neusüdwales. Baker und Smith[7])

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 45.

[2]) Research, S. 157. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 682; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 29.

[3]) Smith, *loc. cit.* 47.

[4]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 684; Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 30. — Research, S. 132.

[5]) Smith, *loc. cit.* 46.

[6]) Maiden (A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 20) betrachtet *E. albens* als eine Varietät von *E. hemiphloia* und nennt ihn *E. hemiphloia* F. v. M. var. *albens* F. v. M.

[7]) Research, II. Aufl. S. 228.

erhielten aus den Blättern 0,1 % Öl, das Pinen, Cineol (etwa 30 %), Aromadendral und Cymol, aber kein Phellandren enthielt. $d_{15°}$ 0,9044; α_D — 6,5°; $n_{D20°}$ 1,4679; S. Z. 3,3; E. Z. 5,2; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

842. Öl von Eucalyptus hemiphloia.

Eucalyptus hemiphloia F. v. M.[1]) („Box") ist im östlichen Südaustralien, in Victoria, Neusüdwales und im südlichen Queensland eine häufige Erscheinung. Bei der Destillation der Blätter und Zweigenden erhielten Baker und Smith[2]) 0,58 % Öl. $d_{15°}$ 0,9117; α_D — 6,85°; $n_{D20°}$ 1,4853; V. Z. 5,8; V. Z. nach Actlg. 70,5; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Das rotbraune Öl enthält nach Schimmel & Co.[3]) viel Cineol und große Mengen Cuminaldehyd. Weitere Bestandteile[2]) sind: l-Pinen, Phellandren (in manchen Jahreszeiten fehlend), Cymol, Phellandral[4]) und vielleicht Cryptal[5]). In dem Öl kommen ferner vor: Isopropylphenol (Australol)[5]) und, wie aus der V. Z. nach Actlg. hervorgeht, auch alkoholische Verbindungen.

843. Öl von Eucalyptus gracilis.

Schon vor vielen Jahren erwähnte Wilkinson[6]) das Öl von *Eucalyptus gracilis* F. v. M.[7]), einem über einen großen Teil des australischen Festlandes verbreiteten „Mallee"strauch. Baker und Smith[8]) erhielten aus den Blättern 0,901 % bernsteingelbes Öl, das aus einem Gemisch von Cineol, d-Pinen und

[1]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus. Bd. II, S. 14.
[2]) Research, II. Aufl. S. 228, 383. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 34 (1900), 1; Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 29; Oktober **1901**, 24. — Research, S. 218. — Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 382.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 28.
[4]) Penfold, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 266.
[5]) Siehe auch unter Öl von *Eucalyptus polybractea,* S. 368.
[6]) Proceed. Royal Soc. of Victoria **1893**, 197.
[7]) Nach Maiden (A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 79) ist *E. gracilis* synonym mit *E. calycogona* Turcz. var. *celastroides* Maiden.
[8]) Research, S. 129.

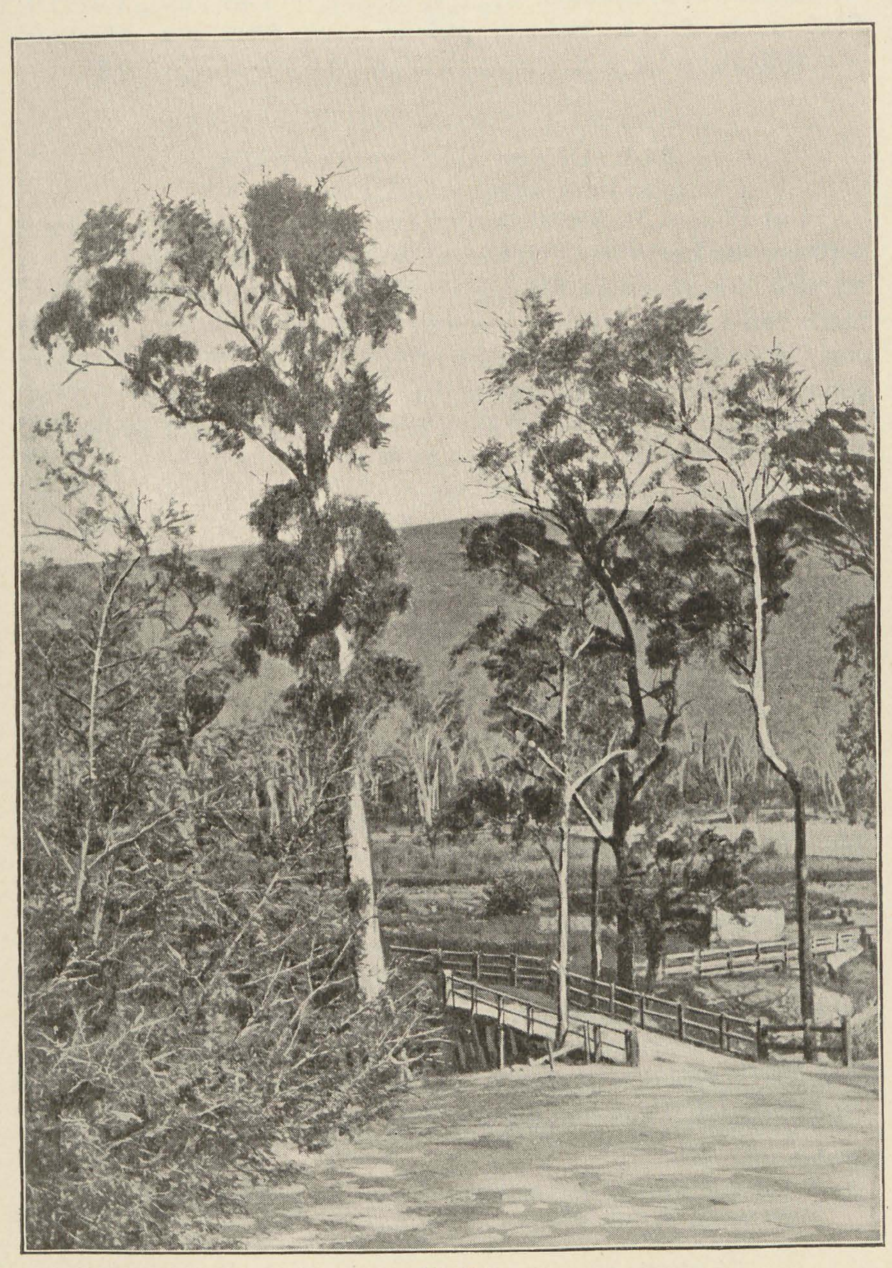


Fig. 25.
Eucalyptusgruppe am Fuß der „Blauen Berge“ (Australien).

Aromadendral bestand. d_{15° 0,9098; $[\alpha]_D$ + 1,48°; n_{D16° 1,4771[1]); S. Z. 3; E. Z. 3,1; lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

Wilkinson[2]) gibt für das Öl an: d 0,909, $[\alpha]_D$ + 9,3°.

844. Öl von Eucalyptus viridis.

Das Öl des „Mallee"strauches *Eucalyptus viridis* R. T. Baker[3]) wird von Baker[4]) und von diesem in Gemeinschaft mit Smith[5]) als eine orangebraune Flüssigkeit beschrieben, die in einer Ausbeute von 1,06 % gewonnen wurde. Die Art bewohnt einen Teil von Neusüdwales, wo sie „Green", „Red" oder „Brown mallee" genannt wird. Das Öl besteht aus Cineol (weniger als 10 %), l-Pinen und Aromadendral. Phellandren war nicht anwesend. d_{15° 0,9006; $[\alpha]_D$ — 8,9°; n_{D16° 1,4828[1]); S. Z. 2,76; E. Z. 2,97; lösl. in 2 Vol. 80 %igen Alkohols.

845. Öl von Eucalyptus uncinata.

Der strauchartige *Eucalyptus uncinata* Turcz., ein „Mallee", findet sich im Innern von Neusüdwales, in West- und Südaustralien und in Victoria. Aus seinen Blättern und Zweigenden destillierten Baker und Smith[6]) 1,4 % Öl. d_{15° 0,9111; α_D — 2,4°; n_{D20° 1,4754; V. Z. 13,5; V. Z. nach Actlg. 54,5; löslich in 5 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl setzt sich zusammen aus d-Pinen, Cineol (über 20 %), Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°), Aromadendral und nicht näher bestimmten alkoholischen Verbindungen.

---

1) Smith, *loc. cit.* 45.

2) Proceed. Royal Soc. of Victoria 1893, 197.

3) Nach Maiden (A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 45) ist *E. viridis* synonym mit *E. acacioides* A. Cunn. und mit *E. odorata* Behr var. *linearis* Maiden.

4) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 316; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 23.

5) Research, S. 131.

6) Research, II. Aufl. S. 233.

Gruppe VI.

Öle, die hauptsächlich aus Pinen, Phellandren und Cineol (bis zu 40 %) bestehen.

846. Öl von Eucalyptus viminalis.

Eucalyptus viminalis Labill. („Manna“ oder „White gum“) wird vielleicht am höchsten von allen Eucalypten, es sind Bäume von über 300 Fuß gemessen worden. Die Art ist über Neusüdwales, Südaustralien, Victoria und Tasmanien verbreitet. Die Blätter lieferten Baker und Smith[1]) 0,35 bis 0,74 % Öl, das sehr dunkel gefärbt war und aus Cineol (50 %; Resorcinmethode), Phellandren, Aromadendren und d-Pinen bestand: $d_{15°}$ 0,9044 bis 0,9162, $\alpha_D + 3,96$ bis $+ 4,2°$, $n_{D16°}$ 1,4855[2]), $n_{D19°}$ 1,4711, V. Z. 9,5, lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

Ein von Wittstein und Müller[3]) beschriebenes Öl von *E. viminalis* (ohne Autornamen) war so verschieden von dem eben angeführten, daß es unmöglich von derselben Pflanze abstammen kann. Der Geruch war unangenehm; es hatte das spez. Gewicht 0,921 und siedete zwischen 159 und 182°.

Ein in Suchum (Kaukasus) aus den frischen Blättern mit 10,39 % (0,39 %?) Ausbeute gewonnenes Öl hatte nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[4]) folgende Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9157, $\alpha_D + 7,7°$, $n_{D20°}$ 1,4687, löslich in 0,8 Vol. 80 %igen und in 7,6 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 3,7, E. Z. 5,3, E. Z. nach Actlg. 40,62, freie Alkohole 9,97 %. Nach den Verfassern ist folgende quantitative Zusammensetzung anzunehmen: 5 % α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 99°), 65 % Cineol (Resorcinmethode), 4 % Aldehyde (Isovaleraldehyd), 10 % Eudesmol (Smp. 79 bis 80°; Dinitroprodukt, Smp. 88°), 11 % andere Alkohole (Isoamylalkohol; Borneol [Smp. 202°; Phenylurethan, Smp. 138°]), Aromadendren (Farbreaktion mit Bromdämpfen).

---

[1]) Research, S. 137, 246. — A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 43.

[2]) Smith, *loc. cit.* 47.

[3]) Maiden, The useful native plants of Australia, S. 275.

[4]) Riechstoffindustrie **1926**, 174.

847. Öl von Eucalyptus Gunnii.

Eucalyptus Gunnii Hook. f. („Cider tree; Cider gum") wächst in Hochgebirgen von Neusüdwales, in Victoria und Tasmanien. Baker und Smith[1]) beschreiben das aus tasmanischem Material erhaltene Rohöl (Ausbeute 0,387 %) als eine dunkelrote Flüssigkeit von der Dichte 0,9014 bei 15°. $\alpha_D + 1,5°$; $n_{D18°}$ 1,4743, V. Z. 6,7; lösl. in 4 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthält etwa 30 % Cineol, ferner d-Pinen, l-Phellandren, nicht näher charakterisierte Ester und Sesquiterpene und wahrscheinlich auch Eudesmol.

Von Blättern, die aus Neusüdwales stammten, wurden sowohl reife als auch die Jugendblätter getrennt destilliert. Ausbeute 0,82 (reife Bl.) und 0,79 % (Jugendbl.); $d_{15°}$ 0,8994 und 0,8984; $\alpha_D - 4,3°$ und $+ 4,7°$; $n_{D20°}$ 1,4790 und 1,4799; V. Z. 4,5 und 4,4; löslich in 7 und 8 Vol. 80 %igen Alkohols. Cineolgehalt 24 und 20 %. Die reifen Blätter enthielten weniger Pinen und mehr Phellandren als die Jugendblätter.

848. Öl von Eucalyptus rubida.

„Candle bark" wird der in Neusüdwales und Victoria wachsende *Eucalyptus rubida* Deane et Maiden genannt. Die Blätter enthalten außerordentlich wenig Öl. Baker und Smith[2]) erzielten bei der Destillation reifer Blätter Ausbeuten von nur 0,01 bis 0,11 %. $d_{15°}$ 0,9067 bis 0,9209; $\alpha_D - 1,1°$ bis $+ 4,4°$; V. Z. 3,2 bis 12,3; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile sind Pinen, sehr wenig Phellandren, 10 bis 20 % Cineol und Sesquiterpen.

849. Öl von Eucalyptus Irbyi.

Blätter und Zweigenden des in Tasmanien wachsenden *Eucalyptus Irbyi* Baker et Smith gaben bei der Destillation 0,15 % Öl. $d_{15°}$ 0,9021; $\alpha_D - 1,7°$; $n_{D20°}$ 1,4829; V. Z. 8,5; löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthält Pinen, Phellandren, Cineol (über 15 %) und Sesquiterpen[3]).

[1]) Research, II. Aufl. S. 238.
[2]) Ebenda S. 241.
[3]) Ebenda S. 242.

850. Öl von Eucalyptus Bancrofti.

Eucalyptus Bancrofti Maiden, „Rocky Gum", ist in Neusüdwales verbreitet. Baker und Smith[1]) gewannen aus ihm 0,5 % Öl. $d_{15°}$ 0,8982; α_D — 14,4°; $n_{D20°}$ 1,4721; V. Z. 12,9; V. Z. nach Actlg. 41,6; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl setzt sich zusammen aus l-Pinen, Phellandren, Cineol (30 %) und nicht näher untersuchten Alkoholen.

851. Öl von Eucalyptus acervula.

Eucalyptus acervula Hook. f. kommt vor in Tasmanien, wo er „Red gum of Tasmania" genannt wird, und in Südaustralien, wo er „White swamp gum" heißt. Baker und Smith[2]) destillierten das Öl in einer Ausbeute von 0,212 %. Sie ermittelten für das Rohöl die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8956 bis 0,930, α_D — 1,1 bis — 1,4°, $n_{D20°}$ 1,4724 bis 1,4870, V. Z. 32,8 bis 40,7, V. Z. nach Actlg. 105,3, lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trübte sich die Lösung unter Ausscheidung eines Paraffins. Das Öl enthält als Hauptbestandteil d-α-Pinen (Nitrosochlorid), außerdem 21 % Cineol, wenig Phellandren, Geranylacetat, freies Geraniol, eine kleine Menge eines nicht näher bestimmten Alkohols, sowie ein festes (Smp. 55 bis 56°) und ein flüssiges Paraffin.

852. Öl von Eucalyptus haemastoma.

Eucalyptus haemastoma Sm. (*E. signata* F. v. M.)[3]), „White" oder „Scribbly gum", findet sich in einem großen Teil von Neusüdwales, sowie von Tasmanien, Victoria und Queensland. Das Öl erhielten Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,28 bis 0,65 %. Als Bestandteile geben sie an: viel Pheilandren, Cineol, sehr viel Aromadendren und Eudesmol (Smp. 79 bis 80°). $d_{15°}$ 0,9065 bis 0,9195; α_D — 5,5°; $n_{D20°}$ 1,4902 bis 1,4955; V. Z. 4,4 bis 5,1; V. Z. nach Actlg. 55,6 bis 86,6; löslich in 1 Vol.

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 243.

[2]) A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, p. 10; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 52. — Research, II. Aufl. S. 244.

[3]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 317.

[4]) Research, II. Aufl. S. 247.

oder nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Schimmel & Co.[1]) berichteten seinerzeit über ein Öl von *E. haemastoma*, das in einer Ausbeute von 1,8 bis 1,9 % aus frischen Blättern destilliert war. Es war eine pfefferminzartig riechende, gleichzeitig an Geranium und Cumin erinnernde Flüssigkeit. d 0,880 bis 0,890; Sdp. 170 bis 250°. Es enthielt Cineol, Terpene und vielleicht auch Cuminaldehyd und Menthon. Diese Angaben stimmen mit denen von Baker und Smith schlecht überein. Augenscheinlich stammte das von der genannten Firma untersuchte Öl von einer andern Art, vermutlich von *Eucalyptus Rossii*[2]).

Wieder anders verhielt sich ein Öl, das A. R. Penfold und F. R. Morrison[3]) durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 0,3 bis 0,5 % erhalten hatten. Es war eine braungelbe, viskose Flüssigkeit mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9295 bis 0,9571, α_{D20° + 3,3 bis + 16,8°, n_{D20° 1,4861 bis 1,4957, löslich in 1,7 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols, in einem Falle in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 8,6 bis 12,0, E. Z. nach Actlg. 72,5 bis 116,9, Cineolgehalt 10 bis 15 %. Außerdem waren in dem Öl Eudesmol (Smp. 80°), Sesquiterpene (Aromadendren und wahrscheinlich Eudesmen), d-α-Pinen und eine sehr geringe Menge Phellandren vorhanden.

853. Öl von Eucalyptus Laseroni.

Eucalyptus Laseroni R. T. Baker ist ein nicht sehr hoher Baum, der nur in einigen Gegenden von Neusüdwales gefunden wird. Baker und Smith[4]) gewannen aus ihm 0,37 % Öl. d_{15° 0,9095; α_D — 8,1°; n_{D20° 1,4790; V. Z. 13,4; löslich in 6 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile des Öls sind: l-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 104°), sehr wenig Phellandren, Cineol (5 bis 8 %) Ester und Sesquiterpen.

854. Öl von Eucalyptus ovalifolia.

Eucalyptus ovalifolia R. T. Baker bewohnt einen Teil von Neusüdwales. Die Blätter liefern 0,27 % Öl, das viel Phellandren, ziemlich viel Sesquiterpen und nur wenig Pinen und

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 20.

[2]) Research, S. 12, 229.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 61 (1927), 275.

[4]) Research, II. Aufl. S. 248.

Cineol enthält. Baker und Smith[1]) konnten in dem frisch destillierten Öl nur Spuren Cineol nachweisen, nachdem das Öl aber 18 Monate gestanden hatte, wurden 18 % dieses Körpers gefunden!

Das Rohprodukt zeigte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9058, $[\alpha]_D$ — 9,93°, $n_{D16°}$ 1,4921[2]), S. Z. 1,4, E. Z. 4,8, lösl. in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

855. Öl von Eucalyptus Dawsoni.

Das Öl von *Eucalyptus Dawsoni* R. T. Baker („Slaty gum"), einer in Neusüdwales wachsenden Art, wird von Baker und Smith[3]) als eine orangebraune, dickliche Flüssigkeit beschrieben, deren Hauptbestandteil Aromadendren ist. Die Ausbeute beträgt 0,172 %. Das Öl enthält viel Phellandren und wenig Cineol. $d_{15°}$ 0,9418; V. Z. 13,3; $n_{D16°}$ 1,5144[2]); lösl. in 2 Vol. 80 %igen Alkohols.

856. Öl von Eucalyptus angophoroides.

Eucalyptus angophoroides R. T. Baker (*E. Bridgesiana* part.) findet sich an einigen Stellen in Neusüdwales und wird dort „Apple-top box" genannt. Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[4]) 0,185 %, das rote Öl enthält ziemlich viel l-Phellandren und Sesquiterpen, sowie auch Cineol und Pinen. $d_{15°}$ 0,9049; $[\alpha]_D$ — 12,7°; $n_{D16°}$ 1,4881[2]) S. Z. 3,7; E. Z. 3,6; lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

857. Öl von Eucalyptus microtheca.

Der „Coolybah" oder „Tangoon" genannte *Eucalyptus microtheca* F. v. M.[5]) (*E. brachypoda* Turcz. part.) bewohnt einen großen Teil des australischen Festlandes. Das Öl ist nach

---

[1]) Research, S. 140. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 680; Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 29.

[2]) Smith, *loc. cit.* 47.

[3]) Research, S. 142, 246. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1899, 295; Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 24.

[4]) Research, S. 143. — Baker, Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1900, 676; Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 29.

[5]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 51.

Baker und Smith[1]) eine im Rohzustand rötliche Flüssigkeit, die in einer Ausbeute von 0,488 % gewonnen wird. Es enthält viel Phellandren, ein Sesquiterpen, ein wenig Pinen, eine Spur Cineol (durch die Jodolverbindung gekennzeichnet) und alkoholische Verbindungen. d_{15° 0,8855; $[\alpha]_D$ — 30,72°; n_{D16° 1,4895[2]); S. Z. 1,34; E. Z. 3; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

858. Öl von Eucalyptus fastigata.

In Victoria und Neusüdwales kommt *Eucalyptus fastigata* Deane et Maiden („Blackbutt", „Peppermint" oder „Cut tail") vor, dessen Öl Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 0,12 % destillierten, und für das sie folgende Konstanten angeben: d_{15° 0,8925 bis 0,9001, n_{D20° 1,4816, V. Z. 12,4 bis 14,9, lösl. in 5 Vol. 80 %igen Alkohols, ein andres Mal war es in 10 Vol. 80 %igen Alkohols noch nicht klar löslich. Als Bestandteile wurden ermittelt: d-Pinen, Phellandren, Eudesmol und Cineol (8 bis 10 %).

859. Öl von Eucalyptus fraxinoides.

Der in Neusüdwales vorkommende, dort „White ash" genannte *Eucalyptus fraxinoides* Deane et Maiden liefert nach Baker und Smith[4]) 0,985 % Öl, das im Rohzustand nur schwach gefärbt ist. Es besteht hauptsächlich aus Phellandren und enthält nebenbei Pinen, Eudesmol, 5 bis 10 % Cineol, 6 % Piperiton und vielleicht etwas Citral. d_{15° 0,8687; α_D — 27,5°; n_{D20° 1,4851; S. Z. 1; E. Z. 2,86; unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

860. Öl von Eucalyptus macrorhyncha.

Das Öl der Blätter des in Neusüdwales „Red stringy-bark" genannten *Eucalyptus macrorhyncha* F. v. M. ist von Baker und Smith[5]) untersucht worden. Sie erhielten bei der Destillation

[1]) Research, S. 158.

[2]) Smith, *loc. cit.* 47.

[3]) Research, II. Aufl. S. 255.

[4]) Ebenda S. 256.

[5]) Ebenda S. 258. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 32 (1898), 105; Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 21. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 225.

0,29 bis 0,3 % Öl. $d_{15°}$ 0,929; $n_{D20°}$ 1,4745; V. Z. 8,4; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Ein von Schimmel & Co. untersuchtes, aus Melbourne stammendes Rohöl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9155, α_D — 6° 6′, $n_{D20°}$ 1,4745, S. Z. 1,3, E. Z. 8,4, E. Z. nach Actlg. 44,8, trübe löslich in etwa 6 Vol. 80 %igen, klar in 0,4 Vol. 90 %igen Alkohols. Die Eigenschaften desselben Öls, nachdem es mit Wasserdampf rektifiziert war (Rückstand 5 %), waren: $d_{15°}$ 0,9115, α_D — 6° 37′, $n_{D20°}$ 1,4733, löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols.

Die Bestandteile des Öls sind: Pinen, Phellandren, Cineol (etwa 30 %), Eudesmol und Sesquiterpene.

Das Öl von *Eucalyptus macrorhyncha* diente seinerzeit Baker und Smith[1]) als Ausgangsmaterial zur Darstellung größerer Mengen von Eudesmol[2]).

861. Öl von Eucalyptus capitellata.

Wie Baker und Smith[3]) schon vor vielen Jahren gefunden haben, liefern die Blätter von *Eucalyptus capitellata* Sm. („Brown stringybark"), einer über Neusüdwales, Südaustralien und Victoria verbreiteten Art, nur 0,1 % Öl. Es besteht aus Cineol (etwa 25 %), Phellandren, d-Pinen und einem Sesquiterpen. $d_{15°}$ 0,9175; $[\alpha]_D$ + 4,8°; $n_{D16°}$ 1,4828[4]); V. Z. 4,27; unlöslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

862. Öl von Eucalyptus acmenioides.

Eucalyptus acmenioides Schau. (*E. triantha* Link.)[5]), der „White mahogany", wächst in Queensland und im Küstengebiet von Neusüdwales. Sein Öl destillierten Baker und Smith[6]) in einer Ausbeute von 0,09 %. Es enthält viel Aromadendren, Phellandren, wenig Cineol und Pinen. $d_{15°}$ 0,9252;

---

[1]) Journ. and Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **33** (1899), 86; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 24.

[2]) Zusammensetzung und Eigenschaften des Eudesmols s. Bd. I, S. 496.

[3]) Journ. and Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **32** (1898), 106; Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 22. — Research, S. 149. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 211.

[4]) Smith, *loc. cit.* 47.

[5]) Maiden, *loc. cit.* 263.

[6]) Research, S. 154, 246.

$n_{D16°}$ 1,5065[1]; S. Z. 5,7; E. Z. 2,9; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

863. Öl von Eucalyptus Planchoniana.

Das Öl von *Eucalyptus Planchoniana* F.v.M., einer „Stringybark" genannten, an einigen Stellen in Neusüdwales und Queensland gefundenen Art, wird nach Staiger[2]) in einer Ausbeute von 0,06 % gewonnen und zeigt die Dichte 0,915. Baker und Smith[3]) erhielten nur 0,014 % Öl, das ziemlich viel Phellandren und Sesquiterpen enthielt. Cineol wurde nicht gefunden. $d_{15°}$ 0,9039; $n_{D16°}$ 1,4878[1]); S. Z. 4,2; E. Z. 2,9; unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

864. Öl von Eucalyptus pilularis.

Zu den hoch aufwachsenden Eucalypten gehört auch *Eucalyptus pilularis* Smith („Blackbutt"), der das Küstengebiet und das Tafelland von Neusüdwales bewohnt und außerdem in Victoria und Queensland vorkommt. Baker und Smith[4]) erhielten das Öl in einer Ausbeute von 0,07 bis 0,18 % und charakterisierten es als eine hell bernsteingelbe Flüssigkeit, die viel l-Phellandren, ein Sesquiterpen, Spuren Cineol und Pinen sowie einen rechtsdrehenden Alkohol, wahrscheinlich Eudesmol, enthält. $d_{15°}$ 0,885 bis 0,903; $[\alpha]_D$ — 4,8 bis + 12,3°; $n_{D16°}$ 1,4961[1]); meist löslich in 8 Vol., zuweilen noch nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

865. Öl von Eucalyptus obliqua.

Eucalyptus obliqua L'Hérit. (*E. gigantea* Hook. f.[5]); *E. falcifolia* Miq.; *E. nervosa* F. v. M.)[6]), ein „Stringybark", ist über den westlichen Teil Australiens verbreitet. Sein Öl gewannen Baker

---

[1]) Smith, *loc. cit.* 47.

[2]) Maiden, The useful native plants of Australia, S. 273. London und Sydney 1889.

[3]) Research, S. 153. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 291.

[4]) Research, S. 151. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 26.

[5]) Nach Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 291, ist *E. gigantea* eine gute Art und häufig mit *E. obliqua* verwechselt worden.

[6]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 51.

und Smith[1]) in einer Ausbeute von 0,66 bis 0,77 %. Als Hauptbestandteil wird Phellandren genannt; Aromadendral und Spuren Cineol sind gleichfalls anwesend. $d_{15°}$ 0,8836 bis 0,8902; α_D — 24,2 und — 28,8°; $n_{D20°}$ 1,4861 bis 1,4877; V. Z. 7,2 und 8,1; klar löslich in 1 bis 3 Vol. 80 %igen Alkohols.

Ein in Portugal gewonnenes Öl hatte das spez. Gewicht 0,914; α_D — 7° 28′; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt Cineol und Phellandren[2]).

866. Öl von Eucalyptus crebra.

Über das Öl von *Eucalyptus crebra* F. v. M., einer „Narrow-leaved ironbark" genannten, in Neusüdwales, Queensland und Nordaustralien wachsenden Art, liegt schon eine Mitteilung von Schimmel & Co.[3]) aus dem Jahre 1893 vor. Später haben Baker und Smith[4]) das Öl untersucht. Sie erzielten eine Ausbeute von 0,16 %. Das Öl enthielt viel Phellandren und Cineol, sowie Aromadendren. $d_{15°}$ 0,8986; $[\alpha]_D$ — 12,1°; $n_{D16°}$ 1,4844[5]); S. Z. 1,65; E. Z. 4,6; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Schimmel & Co.[6]) ermittelten für ein im Tenggergebirge auf Java gewonnenes, angeblich von *Eucalyptus crebra* stammendes Öl: $d_{15°}$ 0,9036, α_D — 20° 56′, trübe löslich in 5 bis 6 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr. Das Öl enthielt wenig Cineol, außerdem Phellandren und Cuminaldehyd.

Eine andere Zusammensetzung hatte ein Öl, das T. P. Ghose[7]) aus Pflanzen gewonnen hatte, die im Versuchsgarten zu Kaunli (Dehra Dun, Britisch Indien) kultiviert worden waren. Die Blätter und kurzen Zweige enthielten 33,0 % Feuchtigkeit und 0,31 % ätherisches Öl (0,46 % berechnet auf trocknes Material). Das Öl ging zwischen 170 und 240° über und hinterließ 41 % Rück-

---

[1]) Research, S. 188. — A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 50. Siehe auch Maiden, The useful native plants of Australia, S. 272. London und Sydney 1889.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 26.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 28.

[4]) Research, S. 162, 246. — Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 63.

[5]) Smith, *loc. cit.* 47.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 45.

[7]) Perfum. Record **10** (1919), 145.

stand. Das rektifizierte Öl ($d_{16°}$ 0,899; α_D — 3,24°; $n_{D16°}$ 1,4673; S. Z. 6,8; E. Z. nach Actlg. 55,24; trübe löslich in 15 Vol. 80 %igen Alkohols) enthielt offenbar kein Cineol, denn mit 50 %iger Resorcinlösung schied sich nichts Kristallinisches ab, auch war das Öl frei von Phellandren, Aldehyden und Ketonen.

867. Öl von Eucalyptus siderophloia.

Eucalyptus siderophloia Benth.[1]) bewohnt die Küste von Port Jackson bis Queensland und heißt dort „Broad-leaved" oder „Red ironbark". Die Ölausbeute beträgt nach Baker und Smith[2]) 0,056 %. Das Rohprodukt hat eine citronengelbe Farbe, es enthält viel Phellandren, Pinen und sehr wenig Cineol. $d_{15°}$ 0,9067; $[\alpha]_D$ + 15,98°; $n_{D20°}$ 1,4943; V. Z. 4; V. Z. nach Actlg. 41,9; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Eucalyptus siderophloia gehört zu den Eucalypten, dessen Blätter in größeren Betrieben (in Bendigo) auf Öl verarbeitet werden[3]).

868. Öl von Eucalyptus melanophloia.

Der über einen Teil von Neusüdwales verbreitete und auch in Queensland vorkommende *Eucalyptus melanophloia* F. v. M. ist unter dem Namen „Silver-leaved ironbark" bekannt. Baker und Smith[4]) wiesen in dem Öl (Ausbeute 0,105 %) sehr viel Phellandren, Sesquiterpen, Pinen, Cineol (Jodolverbindung) und p-Cymol (durch die Oxydation zu Terephthalsäure und p-Toluylsäure charakterisiert) nach; der alkoholische Bestandteil des Öls ist wahrscheinlich Eudesmol. $d_{15°}$ 0,8959; $[\alpha]_D$ — 26,23°; $n_{D16°}$ 1,4950[5]); S. Z. 0,9; E. Z. 10,1; V. Z. nach Actlg. 27,87; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

869. Öl von Eucalyptus coerulea.

Das Vorkommen von *Eucalyptus coerulea* Baker et Smith, „Stunted ironbark", ist bisher nur in Murrumbo, Neusüdwales,

[1]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 324.

[2]) Research, S. 163.

[3]) Chemist and Druggist of Australasia. Nach Journ. Soc. chem. Ind. 39 (1920), R. 167.

[4]) Research, S. 164. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. II, S. 71.

[5]) Smith, *loc. cit.* 47.

festgestellt worden[1]). Das in einer Ausbeute von 0,4 % erhaltene, dunkel bernsteingelbe Öl war in der 1. Auflage des „Research"[2]) als von *Eucalyptus sideroxylon* A. Cunn. var. *pallens* Benth. beschrieben worden. $d_{15°}$ 0,9158; α_D +12,7°; $\alpha_{D20°}$ 1,4827; V. Z. 6,4; V. Z. nach Actlg. 54,2; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl setzt sich zusammen aus Pinen, viel Phellandren, Cineol (etwa 20 %), Geraniol (?), Eudesmol und Sesquiterpen.

870. Öl von Eucalyptus micrantha.

Aus den Blättern und Zweigen von *Eucalyptus micrantha* DC. aus Kuring-gai, Waterfall und Hill Top (Neusüdwales) erhielten A. R. Penfold und F. R. Morrison[3]) durch Wasserdampfdestillation 0,62 bis 0,9 % eines hellgelben bis rötlichgelben, angenehm terpenartig riechenden ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8883 bis 0,9122, $\alpha_{D20°}$ —25,5 bis +5°, $n_{D20°}$ 1,4701 bis 1,4892, löslich in 1 bis 8 Vol. 80 %igen, in einem Falle in 6 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 7,2 bis 23,1, E. Z. nach Actlg. 41,9 bis 95,2, Cineolgehalt 10 bis 33 %. In dem Öl waren, je nach dem Standort der Pflanzen, größere oder kleinere Mengen l-α-Phellandren (Nitrosit, Smp. 113°), d-α-Pinen, ferner Sesquiterpene, Terpineol (?), Piperitol (Oxydation zu Piperiton) und die Capronsäureester der genannten Alkohole, Sesquiterpenalkohole, Spuren aromatischer Aldehyde und vielleicht Piperiton vorhanden. Eudesmol (Smp. 79 bis 80°) wurde nur in einem der Öle nachgewiesen.

Gruppe VIIa.

Öle, die hauptsächlich aus Phellandren und Piperiton bestehen, und in denen nicht mehr als 40 % Cineol vorkommt.

871. Öl von Eucalyptus piperita.

Das Öl der Blätter von *Eucalyptus piperita* Sm. (*Metrosideros aromatica* Salisb.), einer in Neusüdwales, Queensland und Victoria wachsenden Art, ist bereits im Jahre 1788 be-

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 271.

[2]) S. 161.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **61** (1927), 267.

kannt gewesen. Es wird erwähnt auf S. 266 in „White's Journ. of a voyage to New South Wales". Über den Baum heißt es dort: „der Name „Peppermint tree"[1]) wurde dieser Pflanze von White gegeben wegen der großen Ähnlichkeit des Öls seiner Blätter mit dem der Pfefferminze, die in England wächst".

Das Öl ist später von Baker und Smith[2]) dargestellt worden. Blätter und Zweige gaben bei der Destillation 0,78 % Öl. Es hat eine helle Farbe und einen ausgesprochenen pfefferminzartigen Geruch, der jedoch schon nach Wochen schwächer wird. In diesem Öl wiesen Baker und Smith zum ersten Male Eudesmol nach. Phellandren, Pinen, Cineol und ein Sesquiterpen waren die übrigen Bestandteile. Die Konstanten des Öls waren: $d_{15°}$ 0,9111, α_D —2,7°, $n_{D20°}$ 1,4781, V. Z. 11,0, klar löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Dieselben Autoren stellten an einem vielleicht von einer Varietät von *E. piperita* herrührenden Öl fest: $d_{15°}$ 0,8785, α_D —35,5°, $n_{D20°}$ 1,4772, V. Z. 2,75, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt Pinen, Phellandren, Cineol (10 bis 15 %), Piperiton (5 %) und Eudesmol.

Aus den frischen Blättern und Zweigen einer im Port Jackson-Distrikt bei Sydney gewachsenen *Eucalyptus piperita* Sm. erhielten A. R. Penfold und F. R. Morrison[3]) durch Dampfdestillation 2 bis 2,5 % eines Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8924 bis 0,9016, α —52,0° bis —64,6°, $n_{D20°}$ 1,4805 bis 1,481, löslich in 5,3 bis 9 Vol. 70 %igen Alkohols, Gehalt an Δ^1-Menthenon-3 (Piperiton) 42 bis 48 %. In dem Öl, das dem von *Eucalyptus dives* sehr ähnelte, wurde noch Phellandren nachgewiesen. Penfold und Morrison sind der Ansicht, daß das von Baker und Smith dargestellte Öl von einer andern, mehr in den Gebirgen vorkommenden Varietät — sie bezeichnen sie mit „*var.* A" — von *Eucalyptus piperita* stammte.

---

[1]) Dieser Baum wurde zum Unterschied von dem als „White" und „Brown peppermint-tree" bezeichneten *E. amygdalina* auch „Sydney peppermint" genannt.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 31 (1897), 195. — Research, II. Aufl. S. 274. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 299.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 58 (1924), 124.

Wilkinson[1]) gibt für ein von *Eucalyptus piperita* gewonnenes Öl an: $d_{15°}$ 0,9133, $[\alpha]_{D15°}$ +1,6°.

Ein von Carthaus im Tenggergebirge (Java) aus einer Art mit langen Blättern (angeblich *E. piperita*) destilliertes Öl war von goldgelber Farbe. Es zeigte, wie Schimmel & Co.[2]) festgestellt haben, $d_{15°}$ 0,8974 und α_D — 28° 26′; es war trübe löslich in etwa 8 Vol. 80 %igen Alkohols und enthielt Cuminaldehyd und viel Phellandren.

872. Öl von Eucalyptus amygdalina.

Herkunft. Entgegen früheren Angaben, nach denen *Eucalyptus amygdalina* Lab. auch auf dem australischen Festland verbreitet sein sollte, kommt dieser als „Black peppermint" bekannte Baum nur auf Tasmanien vor. Der in Neusüdwales und Victoria wachsende Eucalyptus, der zeitweilig als *Eucalyptus amygdalina* var. *australiana* Baker et Smith bezeichnet wurde, ist als echte Art erkannt worden und heißt jetzt *E. australiana* Baker et Smith[3]). Auch *E. phellandra* (siehe S. 397) ist später als besondere Art von *E. amygdalina* abgetrennt worden.

Eigenschaften. Baker und Smith[4]) erhielten bei der Destillation von tasmanischem Material 1,62 bis 2,32 % Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8668 bis 0,8765, α_D —42,9 bis —86,8°, $n_{D20°}$ 1,4752 bis 1,4796, V. Z. 2,9 bis 3,2, löslich in 1 bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Der Gehalt an Cineol betrug 12 bis 24 %.

Ein auf Tasmanien gewonnenes Amygdalinaöl, das sich Schimmel & Co.[5]) von dort beschafft hatten, verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8850, α_D — 42° 6′, $n_{D20°}$ 1,47608, unlöslich in 80 %igem Alkohol, löslich in 0,3 Vol. 90 %igen Alkohols, von etwa 2,5 Volumen ab Opalescenz. Das Öl war reich an Phellandren und enthielt etwa 20 % Cineol.

---

[1]) Proceed. Royal Soc. of Victoria **1893**, 198.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 46.
[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S.W. **49** (1915), 514.
[4]) Research, II. Aufl. S. 276.
[5]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 43.

Das Amygdalinaöl des Handels ist in den meisten Fällen wahrscheinlich kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Destillaten mehrerer Eucalyptusarten.

An 25 Handelsölen wurden von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften ermittelt: d_{15° 0,8597 bis 0,9091, α_D —24° 9′ bis —61° 30′, n_{D20° 1,4686 bis 1,4825. Zur Lösung, die meist Trübung zeigte, waren bis zu 7 Volumen 90 %igen Alkohols erforderlich. Nur die cineolreichen Öle lösten sich schon in 80 %igem Alkohol (etwa 1 Volumen), doch trat auch hier in der Verdünnung Opalescenz ein. Die Öle waren reich an Phellandren und enthielten zwischen 15 und 65 % Cineol.

Zusammensetzung. Das Handelsöl von *Eucalyptus amygdalina* besteht nach O. Wallach und E. Gildemeister[1]) vorwiegend aus l-Phellandren. Versetzt man das mit dem doppelten Volumen Petroläther verdünnte Öl mit einer konzentrierten wäßrigen Auflösung von Natriumnitrit und fügt dann Essigsäure in kleinen Portionen hinzu, so bilden sich so große Mengen von Phellandrennitrit, daß oft die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt.

Bemerkenswert ist, daß das Phellandren linksdrehend ist, und daß diese optische Modifikation zuerst bei der Untersuchung dieses Öls aufgefunden wurde.

Von Cineol war nur wenig in dem untersuchten Öl enthalten. Sein Nachweis gelang durch die Chlorwasserstoffreaktion nicht; hingegen konnte das Bromwasserstoffadditionsprodukt leicht aus der Petrolätherlösung des Öls erhalten werden.

Nach Baker und Smith (*loc. cit.)* kommt im Amygdalinaöl auch Piperiton vor.

873. Öl von Eucalyptus amygdalina var. nitida.

Die Blätter von *Eucalyptus amygdalina* var. *nitida* Benth. sind von Baker und Smith[2]) sowohl in Neusüdwales wie auch in Tasmanien gesammelt und destilliert worden. Im ersten Fall betrug die Ausbeute 2,6, im zweiten nur 0,6 %. d_{15° 0,8665 und 0,8628; α_D —45,74 und —57,8°; n_{D20° 1,4805 und 1,4833; V. Z. 6,2

[1]) Liebigs Annalen **246** (1888), 278.

[2]) Research, II. Aufl. S. 278.

und 4,5; löslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols. Bestandteile: Phellandren, Cineol (sehr wenig), Eudesmol und Geraniol (wahrscheinlich).

874. Öl von Eucalyptus phellandra.

Eucalyptus phellandra Baker et Smith, „Narrow-leaf peppermint", ist morphologisch schwer zu unterscheiden von *E. amygdalina* und von *E. australiana;* er wurde früher mit zu *E. amygdalina* gerechnet und ist eine derjenigen Species, bei denen die Abtrennung als besondere Art fast ausschließlich auf die chemische Zusammensetzung des Öls gegründet ist[1]).

Die Blätter und Zweige des reichlich auf den Bergketten von Neusüdwales und Victoria in Höhen von 1500 bis 3000 Fuß verbreiteten Baumes geben 3 bis 4,5% eines schwach gefärbten Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,902 bis 0,905, α — 7 bis — 22°, n_{D20° 1,4660 bis 1,4710, löslich in 1½ bis 3 Vol. 70%igen Alkohols, Cineolgehalt 20 bis 35%. Das Öl besteht aus Phellandren, Cineol, Pinen, Terpineol, Geraniol, Estern und Sesquiterpen. Im Handel unterscheidet man Destillate der ersten und der zweiten Stunde. Während erstere medizinisch gebraucht werden, fanden die andern im Hüttenbetriebe Verwendung, bis sie dort durch billigere Ersatzstoffe verdrängt wurden.

	Destillat der ersten Stunde	Destillat der zweiten Stunde
d_{15°	0,900 bis 0,907	0,903 bis 0,906
α	— 12 bis — 20°	— 15 bis — 25°
n_{D20°	1,466 bis 1,469	1,470 bis 1,472
1 Vol. löslich in	1,2 Vol.	1,5 Vol. 70%igen Alkohols
Cineolgehalt . .	30 bis 50%	20 bis 30%

Über das Phellandren dieses Öls siehe unter Öl von *Eucalyptus dives.*

Die Produktion an dem Öl von *E. phellandra* ist sehr bedeutend. Baker und Smith schreiben darüber in ihrem im Jahre 1920 erschienenen Werke: „In den letzten 25 Jahren sind in Ost-Australien Tausende von Tonnen Öl aus dieser *Eucalyptus*-Art destilliert worden."

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 280. — Penfold, Perfum. Record **13** (1922), 324; **17** (1926), 214.

875. Öl von Eucalyptus vitrea.

Eucalyptus vitrea R. T. Baker („White top messmate") ist nach Maiden[1]) eine Hybride von *E. amygdalina* und *E. coriacea*. Er bewohnt einen großen Teil von Neusüdwales und Victoria. Das Öl wurde von Baker und Smith[2]) in einer Ausbeute von 1,48 % gewonnen. Das beinahe farblose Rohöl riecht ziemlich angenehm nach Pfefferminze. Es enthält viel Phellandren, wenig Cineol, ein Sesquiterpen, eine kleine Menge Piperiton und wahrscheinlich auch Citral. $d_{15°}$ 0,886; $[\alpha]_D$ — 33,92°; $n_{D16°}$ 1,4828[3]); S. Z. 1,1; E. Z. 4,3; klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

876. Öl von Eucalyptus Luehmanniana.

Eucalyptus Luehmanniana F. v. M. ist eine seltene Art, die in Neusüdwales gefunden wird, und aus deren Blättern Baker und Smith[4]) 0,3 % eines hell bernsteingelben Öls von pfefferminzartigem Geruch destillierten. Es enthält viel Phellandren, wenig Cineol, Piperiton und vielleicht Citral. $d_{15°}$ 0,879; α_D — 27,5°; $n_{D20°}$ 1,4880; E. Z. 2,3; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

877. Öl von Eucalyptus coccifera.

Eucalyptus coccifera Hook. f. kommt nur in Tasmanien in großen Höhen an der Schneegrenze vor[5]). Die Ölausbeute aus Blättern und Zweigenden betrug 0,61 %. $d_{15°}$ 0,8810; α_D — 35,8°; $n_{D20°}$ 1,4849; V. Z. 4,9; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Den Hauptbestandteil des Öls bildet Phellandren, daneben fanden sich in kleinen Mengen Cineol und Piperiton, in Spuren Eudesmol und in größeren Mengen Sesquiterpene.

[1]) A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 164.

[2]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 305. — Research, S. 176; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 23.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

[4]) Research, II. Aufl. S. 286. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 287.

[5]) Research, II. Aufl. S. 287.

Gruppe VIIb.

Öle, hauptsächlich aus Phellandren und Piperiton bestehend, in denen kein oder nur wenig Cineol enthalten ist.

878. Öl von Eucalyptus coriacea.

Eine Bergform, *Eucalyptus coriacea* A. Cunn. (*E. pauciflora* Sieb.), wächst in einem Teil von Neusüdwales, Victoria, Südaustralien und in Tasmanien, wo sie „Cabbage", „White gum" oder „Snow gum" genannt wird. Baker und Smith[1]) erhielten eine Ölausbeute von 0,452 %. Das hell gelbbraune Rohprodukt riecht nach Pfefferminze; es enthält viel Phellandren und Sesquiterpen, geringe Mengen Cineol sowie Pinen und Piperiton. $d_{15°}$ 0,8947 bis 0,8983; α_D — 27 bis — 29,3; $n_{D20°}$ 1,4845 bis 1,4890; V. Z. 3,7 bis 4,6; löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

Für ein Öl von *Eucalyptus pauciflora* Sieb. gibt Wilkinson[2]) an: d 0,8943 bis 0,920, $[\alpha]_D$ + 6 bis + 16,7°.

879. Öl von Eucalyptus Sieberiana.

Eucalyptus Sieberiana F. v. M.[3]) („Mountain ash") bewohnt Neusüdwales, Südaustralien, Victoria und Tasmanien. Sein Öl destillierten Baker und Smith[4]) in einer Ausbeute von 0,494 %. Es ist beinahe farblos und riecht nach Pfefferminze. Es besteht zum größten Teile aus Phellandren und Piperiton, zum kleinsten aus Pinen und Cineol, auch enthält es wahrscheinlich Cymol. $d_{15°}$ 0,88; $[\alpha]_D$ — 48,8°; S. Z. 0,65; E. Z. 1,85; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Schimmel & Co. bestimmten an einem aus Sydney erhaltenen Öl: $d_{15°}$ 0,9087, α_D — 19° 36′, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, die Lösung trübt sich von 1,5 Vol. an. Das Öl zeigte eine starke Phellandrenreaktion.

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 290. Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 135.

[2]) *Loc. cit.* S. 198.

[3]) Maiden, *loc. cit.* S. 306.

[4]) Research, S. 180.

880. Öl von Eucalyptus campanulata.

Eucalyptus campanulata Baker et Smith („Bastard stringybark") stammt aus dem Nordosten von Neusüdwales. Die Blätter lieferten nach Baker und Smith[1]) 0,851 % Öl. Das Rohprodukt war hellgelb; $d_{15°}$ 0,8804; α_D — 25,8°; $n_{D18°}$ 1,4856; V. Z. 7,6; kaum löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Der Hauptbestandteil ist Phellandren, ferner enthält das Öl Cineol, Piperiton und Eudesmol.

881. Öl von Eucalyptus oreades.

An einigen Stellen von Neusüdwales kommt der ebenfalls „Mountain ash" genannte *Eucalyptus oreades* R. T. Baker (*E. virgata* Sieb. var. *altior* H. D. et J. H. M.) vor. Sein Öl (Ausbeute 1,16 %) beschreiben Baker und Smith[2]) als eine nahezu farblose Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch, die wenig Pinen, viel Phellandren, geringe Mengen Cineol, Piperiton und Eudesmol sowie Sesquiterpen enthält. $d_{15°}$ 0,8869; $[\alpha]_D$ — 25,6°; $n_{D16°}$ 1,4945[3]); S. Z. 8,12; klar löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols.

882. Öl von Eucalyptus delegatensis.

Der „White ash", „Silver-topped mountain ash" oder „Gum-topped stringybark" genannte *Eucalyptus delegatensis* R. T. Baker (*E. gigantea* Hook. f. part.) findet sich im Gebirge von Neusüdwales und Victoria und in Tasmanien. Das Öl (Ausbeute 1,3 bis 1,9 %) bildet nach Baker und Smith[4]) eine fast farblose Flüssigkeit, in der Phellandren den Hauptbestandteil ausmacht, und die außerdem Piperiton, ein Sesquiterpen und nur ganz wenig Cineol enthält. $d_{15°}$ 0,8595 bis 0,8664; α_D — 47,4 bis — 58,6°; $n_{D20°}$ 1,4819 bis 1,4863; V. Z. 3,1 und 3,5; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 288); Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 60.

[2]) Research, S. 181. — Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1899**, 596; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 30.

[3]) Smith, *loc. cit.* 46.

[4]) Research, II. Aufl. S. 296. — Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. **1900**, 305; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 22. — A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 45; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 53.

883. Öl von Eucalyptus regnans.

Eucalyptus regnans F. v. M. (*E. gigantea* Hook. part.) kommt in Tasmanien („Swamp gum") und in Victoria („Giant gum-tree") vor. Er liefert nach Baker und Smith[1]) 0,78 bis 0,83 % Öl; d_{15° 0,8802 und 0,8879; α_D — 28,4 und — 31,1°; n_{D20° 1,4882 und 1,4901; V. Z. 13,2 und 15,4; löslich in 5 Vol. 70 %igen Alkohols. Der Hauptbestandteil ist Phellandren, ferner sind anwesend Eudesmol, Geraniol, Geranylacetat, Piperiton, ein Sesquiterpen und vielleicht Spuren Cineol.

884. Öl von Eucalyptus gomphocephala.

Eucalyptus gomphocephala DC.[2]), eine westaustralische Art, heißt bei den Eingeborenen „Touart" oder „Tooart". Über ein in einer Ausbeute von 0,031 % destilliertes Öl berichten Baker und Smith[3]). Es ist im Rohzustand eine rötliche Flüssigkeit von ranzigem, unangenehmem Geruch, die hauptsächlich aus Terpenen besteht, unter denen reichlich Phellandren (Nitrosit, Smp. 112°), Pinen und vielleicht Terpinen vertreten sind. Cineol wurde nicht gefunden, möglicherweise ist aber Geranylacetat (Geraniolgeruch nach der Verseifung) zugegen. d_{15° 0,8759; n_D 1,4815; E. Z. 25,74; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

885. Öl von Eucalyptus toeniola.

Eucalyptus toeniola Baker et Smith[4]) ist ein in Tasmanien endemischer Baum. Die Ausbeute an Öl beträgt 0,66 %. Es enthält 7 % Cineol (Resorcinmethode), viel Phellandren, ferner Eudesmol, ein Sesquiterpen und Piperiton. Die Eigenschaften sind: d_{15° 0,8864, α_D — 27,6°, n_{D17° 1,4872, V. Z. 3,2, löslich in 5 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 31; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 52. — Research, II. Aufl. S. 299.

[2]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. III, S. 19.

[3]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 384. — Research, II. Aufl. S. 301.

[4]) A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 60; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 53. — Research, II. Aufl. S. 302.

886. Öl von Eucalyptus Andrewsi.

Eucalyptus Andrewsi J. H. Maiden wurde früher als eine Varietät *(Oxleyensis)* von *E. Sieberiana* betrachtet, ist aber von Maiden[1]) als eine gute Art erkannt worden. Der Baum bewohnt Neu-England in Neusüdwales und Süd-Queensland. Die Ölausbeute beträgt 1,27 %, die Blätter waren nach Baker und Smith[2]) im Nordosten von Neusüdwales gesammelt worden: $d_{15°}$ 0,8646, α_D — 41,5°, $n_{D15°}$ 1,4854, V. Z. 4,3, V. Z. nach Actlg. 57,67, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Das citronengelbe Rohöl besteht in der Hauptsache aus l-Phellandren (Smp. des Nitrits 105° und 112 bis 113°), Piperiton (etwa 5 %) und einem Sesquiterpen. Pinen scheint abwesend zu sein, und Cineol ließ sich kaum nachweisen. Aus der Verseifungszahl nach Acetylierung wird auf einen Gehalt an Piperitol geschlossen.

887. Öl von Eucalyptus dives.

Herkunft. *Eucalyptus dives* Schau.[3]), „Peppermint“ oder „Broad-leaved peppermint“ genannt, ist gemein in den Küstendistrikten von Victoria und Neusüdwales. Diese Art wurde von v. Müller als synonym mit *E. amygdalina* angesehen, ist aber als zweifellos von dieser verschieden erkannt worden[4]). Auf Grund langjähriger Untersuchungen kamen A. R. Penfold und F. R. Morrison[5]) zu der Überzeugung, daß es außer dem eigentlichen *Eucalyptus dives* Schau. (von ihnen als *„E. dives Typus“* bezeichnet) drei Abarten gibt (von ihnen „var. A“, „var. B“ und „var. C“ genannt), die in verschiedenen Distrikten, manchmal aber auch direkt nebeneinander vorkommen und sich äußerlich sehr wenig oder gar nicht voneinander unterscheiden, deren Blätter aber ganz verschiedene ätherische Öle enthalten. Aus Sämlingen dieser 4 Spielarten wurden die jungen Pflanzen nebeneinander aufgezogen. Sie waren morphologisch vollkommen gleich, unterschieden sich aber durch den Geruch, den die Blätter

---

[1]) A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 195.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 45 (1911), 273; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 60. — Research, II. Aufl. S. 303.

[3]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 190.

[4]) Research, II. Aufl. S. 304.

[5]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 61 (1927), 54; 62 (1928), 72.

beim Reiben gaben. — Die Verfasser sind der Ansicht, daß die von Baker und Smith[1]) als *Eucalyptus australiana* var. *latifolia* beschriebene Art mit *Eucalyptus dives* var. B identisch ist.

In den Blättern von „*E. dives Typus*" (z. B. aus Wallerawang und aus Braidford, Neusüdwales) findet sich ätherisches Öl mit einem Gehalt von etwa 40 % l-α-Phellandren und 45 bis 50 % Piperiton.

Das Öl von „*E. dives* var. A" (aus Melbourne und Braidwood) enthielt 60 bis 80 % l-α-Phellandren, 2 bis 8 % Piperiton und außerdem Piperitol.

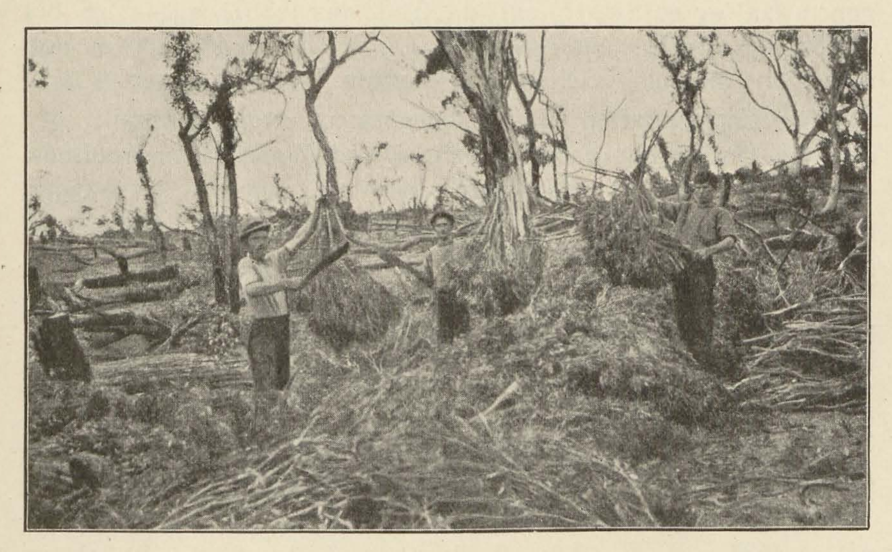


Fig. 26.
Einsammeln der Blätter von *Eucalyptus dives.*

Aus Goulburn (Neusüdwales) stammendes Öl von „*E. dives* var. B" lieferte phellandrenhaltiges Öl mit 25 bis 45 % Cineol und 10 bis 20 % Piperiton; außerdem waren Piperitol, Terpineol, Geraniol und etwa 1 % Citral vorhanden.

In dem Öl von „*E. dives* var. C" (aus Merimbula und Tumbarumba, Neusüdwales) wurden 60 bis 70 % Cineol, bis 6 % Piperiton, ferner freies und gebundenes Terpineol, Geraniol, ein Sesquiterpen, l-α-Phellandren und Citral

[1]) Siehe S. 363.

gefunden. Von diesen Ölen haben die des „*E. dives Typus*" und der „var. C" wegen ihres hohen Piperiton- bzw. Cineolgehaltes im Handel Bedeutung erlangt.

Die Ölausbeute schwankt zwischen 2 und über 4 %[1]).

Das Öl wird wegen seines Gehalts an Δ^1-Menthenon-3[2]) (Piperiton), das zur Herstellung von Thymol und Menthol dient, in Australien in großen Mengen hergestellt. *Eucalyptus dives* ist gegenwärtig wohl die dort meist destillierte Art.

Eigenschaften. Als Konstanten von selbst destillierten Ölen geben Baker u. Smith an: $d_{15°}$ 0,882 bis 0,887, α_D — 55,8 bis — 68°, $n_{D20°}$ 1,4769 bis 1,4837, V. Z. 2,9, löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Gehalt an Piperiton 29 %, an Cineol[3]) 8 %.

Die Eigenschaften der verschiedenen, unter „Herkunft" genannten Unterarten haben Penfold und Morrison[4]) ermittelt.

E. dives Typus. Ausbeute 1,62 %; $d_{15°}$ 0,9099; $\alpha_{D20°}$ — 42,6°; $n_{D20°}$ 1,4817; löslich in 1,4 Vol. 70 %igen Alkohols. Piperitongehalt 52 %; Cineol 0 %; Phellandrengehalt etwa 40 %.

E. dives var. A. 60 bis 80 % l-α-Phellandren, 2 bis 8 % Piperiton und außerdem Piperitol.

E. dives var. B. Ausbeute 4,2 %; $d_{15°}$ 0,9077; α_D — 21,4°; $n_{D20°}$ 1,4686; E. Z. 52,2; E. Z. nach Actlg. 100; löslich in 1,4 Vol. 70 %igen Alkohols; Piperitongehalt 8 %; Cineolgehalt 17 % (o-Kresolmethode); Phellandrengehalt reichlich.

E. dives var. C. Ausbeute 4,2 %; $d_{15°}$ 0,9214; α_D + 4°; $n_{D20°}$ 1,4627; E. Z. 12,1; E. Z. nach Actlg. 58,8; löslich in

---

[1]) Penfold, Perfum. Record **13** (1922), 324.

[2]) Siehe Bd. I, S. 581.

[3]) Bestimmt man den Cineolgehalt in der von 170 bis 190° siedenden Fraktion mit 50 %iger Resorcinlösung, so wird das vorhandene Piperiton ebenfalls gelöst. Man muß daher die Menge Piperiton, die durch Absorption mit Natriumsulfit gefunden wird, von dem durch die Resorcinlösung ermittelten scheinbaren Cineolgehalt abziehen, um den wirklichen Wert für Cineol zu bekommen (Baker u. Smith). Penfold und Morrison empfehlen für diesen Zweck die Cresineol-Methode von Cocking, angewandt auf die unter 190° siedenden Anteile. Man kann aber ebensogut die Bestimmung mit Hilfe der festen Resorcinverbindung ausführen (s. Bd. I, S. 769).

[4]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **62** (1928), 72; Perfum. Record **19** (1928), 468; Chem. Zentralbl. **1929**, I. 1276.

1,1 Vol. 70 %igen Alkohols. Piperiton 0 %; Cineolgehalt 58 %; Phellandren 0 %.

Über die Handelsöle, die wohl durch Fraktionierung auf einen hohen Gehalt an Piperiton gebracht werden, liegen zahlreiche Beobachtungen aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. vor. d_{15° 0,8866 bis 0,9237; α_D — 41° 48′ bis — 65° 40′; n_{D20° 1,4800 bis 1,4857; löslich in 0,5 bis 1,3 Vol. 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz meist mehr oder weniger starke Opalescenz oder Trübung. Piperitongehalt (Sulfitmethode) 43 bis 56 %.

Zusammensetzung. Als Bestandteile des Öls führen Baker und Smith Phellandren, Cineol, Piperiton (Δ^1-p-Menthenon-3) und als wahrscheinlich Piperitol an.

Schimmel & Co.[1]) haben festgestellt, daß neben l-Phellandren noch andere Terpene (Terpen vom Sdp. 155 bis 156°, Camphen, Dipenten und γ-Terpinen) in geringer Menge vorkommen. Ferner ist ihnen der Nachweis von Terpinenol-4 gelungen, einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$, den sie schon vielfach in ätherischen Ölen als Bestandteil angetroffen haben. Er findet sich in den zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem Piperiton liegenden Fraktionen des Öls und wurde nach mehrmaliger Behandlung dieser Anteile mit Natriumsulfit durch Fraktionieren isoliert. Der Gehalt an Terpinenol-4 dürfte 3 bis 4 % ausmachen. Folgende Konstanten wurden ermittelt: Sdp. 79 bis 81° (5 bis 6 mm), 208 bis 212° (gew. Druck), d_{15° 0,9275, α_D — 22° 30′, n_{D20° 1,47740. α-Naphthylurethan, Smp. 105°.

Mikro-Analyse: 3,506 mg Öl: 10,010 mg CO_2; 3,710 mg H_2O.
Gefunden C 77,87 %, H 11,84 %.
Auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet C 77,85 %, H 11,77 %.

Aufgefunden wurden außerdem n-Valeraldehyd und p-Cymol.

Bei längerem Schütteln mit 5 %iger Schwefelsäure ging der Alkohol in Terpinenterpin (1,4-Terpin) vom Smp. 137 bis 138° über, den zu erreichen allerdings erst nach mehrfachem Reinigen mittels Methylalkohols gelang. Unter dem Mikroskop war zu sehen, daß das rohe Terpin nicht einheitlich war. Auch bei den nachstehend genannten Umsetzungsprodukten hielt es schwer,

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 46; **1930**, 41, 42.

deren Schmelzpunkte so zu erhöhen, daß sie für die Identität der Verbindung absolut beweiskräftig waren. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß das Terpinenol-4 von geringen Mengen anderer hydratisierbarer Terpenalkohole begleitet wird. Nach Oxydation mit Permanganat bei niederer Temperatur wurde das charakteristische Glycerin des Terpinenols-4 vom Smp. 113 bis 115° erhalten, dessen Sublimat bei 129° schmolz. Wurde dieses Derivat mit Salzsäure im Dampfstrom destilliert, so entstand neben p-Cymol Carvenon, das durch das Semicarbazon vom Smp. 197 bis 199° identifiziert wurde. Die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung ergab ein Säuregemisch vom Smp. 190 bis 195°; es ging bei der Wasserabspaltung in das Bilakton vom Smp. 64 bis 66° über, enthält also die Dioxydicarbonsäure $C_{10}H_{18}O_6$ vom Smp. 200°, die neben einer isomeren Säure das Oxydationsprodukt des Glycerins $C_{10}H_{20}O_3$ ist. Durch gasförmige Salzsäure wurde der im Öl neu aufgefundene Alkohol in Eisessiglösung in Terpinendihydrochlorid vom Smp. 51° übergeführt.

Anzeichen für die Anwesenheit des Piperitols, das Baker und Smith in dem Öl vermuteten, haben Schimmel & Co. in dem von ihnen verarbeiteten Öle nicht gefunden. Bei der großen Übereinstimmung, die in den physikalischen Daten genannter Verbindung und des Terpinenols-4 besteht, geben sie zu bedenken, ob in diesem Falle statt des vermeintlichen Piperitols das Terpinenol-4 vorgelegen hat.

Das Öl der var. C. ist nach Penfold und Morrison in seinen oberhalb 190° siedenden Anteilen reich an α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 113°; α-Naphthylurethan, Smp. 148°).

Aus den Ölen von *E. dives* und *E. phellandra* wurden Phellandrennitrite erhalten, die einen höheren Smp. hatten, als bisher festgestellt worden war.

H. G. Smith, E. Hurst und J. Read[1]) gewannen nämlich durch fraktionierte Destillation und Behandeln der phellandrenhaltigen Fraktion mit Resorcinlösung zwei l-α-Phellandrene mit folgenden Konstanten:

l-α-Phellandren aus	Sdp.	$d_{40}^{20°}$	$[\alpha]_{D20°}$	$n_{D25°}$	$[R_L]$
Eucalyptus dives:	67 bis 68° (22 mm)	0,8425	—112,76°	1,4725	45,51
Eucalyptus phellandra:	62,5 bis 63,5° (15,5 mm)	0,8421	—36,75°	1,4744	45,48

[1]) Journ. chem. Soc. **123** (1923), 1657.

Sie nehmen an, daß ihr l-α-Phellandren aus dem Öl von *Eucalyptus dives* ein vollkommen reines Präparat war[1]), während das Phellandren aus *Eucalyptus phellandra* 66,3 % der l-Form und 33,7 % der d-Form enthielt. — Alle bisher in der Literatur erwähnten α-Phellandrene aus Eucalyptusölen enthielten wahrscheinlich noch Spuren von Cineol und andern Verunreinigungen. — Die Nitrite gewannen die Autoren, indem sie die in Petroläther gelösten Phellandrene in eine gut gekühlte 44 %ige Natriumnitritlösung gossen und die auf mindestens 0° abgekühlte Mischung mit Eisessig versetzten. Auf diese Weise wurden nach genügender und genügend rascher Reinigung aus beiden Phellandrenen α-Nitrite vom Schmelzpunkt 121 bis 122° erhalten. (In der Literatur werden Schmelzpunkte von 112 bis 113° und 113 bis 114° angegeben.) Die Nitrite zeichneten sich, in Chloroform, Benzol oder Aceton gelöst, durch ihre große Mutarotation aus, und zwar betrug $[\alpha]_{D20°}$ (in 1 %iger Benzollösung) nach 5 Minuten + 234,4°, nach 75 Minuten + 189,0°, nach 95 Stunden — 42,7°, nach 356 Stunden — 103,3°. Temperaturerhöhung beschleunigte die Mutarotation. Die Nitrite mit geringerem Schmelzpunkt waren anscheinend durch die β-Verbindung verunreinigt. Ihr Drehungsvermögen war geringer als das der reinen Präparate.

888. Öl von Eucalyptus radiata.

Eucalyptus radiata Sieb. (*E. numerosa* Maiden, „White-top peppermint"; „River white gum") kommt an Flußufern und Gebirgsketten des Küstendistrikts von Neusüdwales vor. Er wird häufig mit *E. Smithii* verwechselt[2]). Die Ausbeute an Öl beträgt 1,2 bis 3 %. $d_{15°}$ 0,864 bis 0,895; α_D — 25 bis — 60°; $n_{D20°}$ 1,477 bis 1,481. V. Z. 2,8 bis 19; V. Z. nach Actlg. 35,8 bis 94; löslich in 0,6 bis 10 Vol. 80 %igen in manchen Fällen schon in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl besteht zum größten Teil aus Phellandren und enthält wenig Pinen und Cineol und etwa 5 % Piperiton. Baker und Smith fanden in diesem Öl einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, den sie Piperitol[3]) nannten, der in seinen

[1]) Noch stärker drehende Phellandren-Fraktionen ($[\alpha]_{D15°}$ — 140,41°) erhielten Schimmel & Co. aus dem Öl von *E. dives*. Bericht **1930**, 165.

[2]) Research, II. Aufl. S. 306. — Penfold, Perfum. Record **13** (1922), 324.

[3]) S. Bd. I, S. 467.

Eigenschaften dem von Schimmel & Co.[1]) im Öl von *Eucalyptus dives* gefundenen Terpinenol-4 außerordentlich ähnlich ist.

Blätter und Zweige, die von Kulturen in Ashfield bei Sydney stammten, lieferten nach A. R. Penfold[2]) bei der Wasserdampfdestillation 2,7 % eines hellgelben, ausgezeichnet riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8884, $\alpha_{D20°}$ — 55,4°, $n_{D20°}$ 1,4771, löslich in 0,6 Vol. 80 %igen Alkohols, Gehalt an Piperitolestern 19,5 %, Piperitolgehalt 20 %. Der Gehalt an Piperitol war höher als bei Ölen von nicht kultivierten Pflanzen, bei denen nur etwa 5 % dieses Alkohols enthalten ist.

Gruppe VIII.

Diese Gruppe umfaßt alle Öle, die sich nicht in den übrigen Gruppen unterbringen lassen. Cineol fehlt meist ganz.

889. Öl von Eucalyptus virgata.

Das Öl der in Neusüdwales und Tasmanien vorkommenden *Eucalyptus virgata* Sieb. („Ironbark") gehört zu den merkwürdigsten Eucalyptusölen, denn es enthält soviel Eudesmol, daß es häufig bei der Destillation (Ausbeute 0,79 bis 2,9 %) schon im Kühler erstarrt[3]). Es besteht weiterhin zu einem erheblichen Teil aus l-Phellandren, zu etwa 10 bis 12 % aus Cineol und enthält auch Piperiton. $d_{15°}$ 0,8883 und 0,9154; α_D — 20,9 und — 35,8°; $n_{D20°}$ 1,4810 bis 1,4958; V. Z. 3,3 und 5,76; klar löslich in 1 bis 3 Vol. 80 %igen Alkohols.

890. Öl von Eucalyptus stellulata.

Eucalyptus stellulata Sieb.[4]) („Lead gum"; „Black sally") wächst in Neusüdwales und Victoria. Er liefert 0,293 % bernsteingelbes Öl, für das Baker und Smith[5]) folgende Eigenschaften

[1]) Vgl. S. 405.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 60 (1926), 58.

[3]) Baker u. Smith, Research, II. Aufl. S. 311. — A research on the Eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, S. 56. — Siehe auch Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 273.

[4]) Maiden, A critical revision of the genus Eucalyptus, Bd. I, S. 127.

[5]) Research, II. Aufl. S. 312.

angeben: d_{15° 0,871, α_D — 22,7°, n_{D20° 1,4845, V. Z. 2,1, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Bestandteile sind: Phellandren, Sesquiterpen und Spuren von Pinen und Cineol.

891. Öl von Eucalyptus Macarthuri.

Der an feuchten Stellen in Neusüdwales wachsende und in Victoria kultivierte *Eucalyptus Macarthuri* Deane et Maiden wird „Paddy's river box" und „Camden woolly-butt" genannt.

ÖL DER BLÄTTER.

Eigenschaften[1]. Das zuerst von Baker und Smith dargestellte Öl wird in von der Jahreszeit abhängigen Ausbeuten von 0,2 bis 0,74 % gewonnen; dabei geben die kultivierten Pflanzen mehr Öl als die wildwachsenden. d_{15° 0,9218 bis 0,9307; α_D + 1,2 bis 4,6°; n_{D20° 1,470 bis 1,475; V. Z. bei Ölen aus alten Blättern 173,4 bis 214 = 60,6 bis 75 % Geranylacetat, im Durchschnitt enthalten diese Öle 62,8 bis 67,5 % von diesem Ester. Im allgemeinen sind die aus den Jugendblättern gewonnenen Öle esterreicher als die aus alten Blättern. Es ist bei jenen ein Gehalt an Geranylacetat bis zu 77,5 % beobachtet worden. Löslich sind die Öle in 3 bis 4 Vol. 70 %igen Alkohols.

Aus frischen Blättern und Zweigen, die von kultivierten Pflanzen aus Ashfield bei Sydney stammten, gewann A. R. Penfold[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,74 und 0,5 % hellgelber Öle mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9257 und 0,9356, α_{D20° + 3,5° und + 4,8°, n_{D20° 1,4696 und 1,4771, löslich in 1,2 und 1,3 Vol. 70 % igen Alkohols, Gehalt an Estern (Geranylacetat) 70,2 und 61,9 %, Gehalt an freiem Geraniol 6 und 3 %, Gehalt an Eudesmol 16,2 und 25 %.

Aus zwei Jahre alten Pflanzen, die aus australischem Samen in Nordrhodesia gezogen worden waren, erhielten P. G. Carter und J. Read[3]) durch Wasserdampfdestillation 0,32 % eines fast farblosen Öls mit den Konstanten: $d_{40^\circ}^{15^\circ}$ 0,9329, α_{D15° + 4,10°, n_{D15° 1,4821, Estergehalt (als Geranylacetat berechnet) 57,1 %, freier Alkohol (als Geraniol berechnet) 5 %. Beim Stehen schied das Öl viel Eudesmol ab und wurde schließlich fast fest. Der niedrige Estergehalt im Vergleich zum australischen Öl ist insofern bemerkenswert, als im allgemeinen Öle von jungen Eucalypten esterreicher sind als Öle von alten Pflanzen.

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 313. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **34** (1900), 142. — Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 30; **1902**, 28; **1926**, 51. — Penfold, Perfum. Record **13** (1922), 324.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **60** (1926), 55.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. **44** (1925), T. 526.

Zusammensetzung. Den Hauptbestandteil des Öls bildet, wie Baker und Smith zuerst festgestellt haben, Geranylacetat. Auch freies Geraniol (2,6 bis 7,2 %) ist zugegen (Nachweis durch Oxydation zu Citral), ferner Eudesmol (15 % und mehr), Phenol, Sesquiterpen und kleine Mengen von niedrig siedenden Aldehyden und Estern (Isovaleraldehyd, Isoamyl- und Butylester der Buttersäure) und wenig Pinen.

ÖL DER RINDE.

Die nach Geranylacetat riechende Rinde gibt, wenn sie grob gemahlen und destilliert wird, 0,12 % eines Öls von fast derselben Zusammensetzung wie das Blätteröl. Nur Eudesmol fehlt im Rindenöl. $d_{15°}$ 0,9099 bis 0,9218; α_D + 1,2 bis + 1,4°; $n_{D20°}$ 1,4648 bis 1,4718; V. Z. 169 bis 195 = 59 bis 68 % Geranylacetat. V. Z. nach Actlg. 198,8 bis 224; löslich in 1,2 Vol. 70 %igen Alkohols[1]).

892. Öl von Eucalyptus aggregata.

Eucalyptus aggregata Deane et Maiden („Black gum") kommt in sumpfigen Geländen von Neusüdwales vor. Baker und Smith[2]) erhielten das Öl in einer Ausbeute von 0,04 % aus Material von Fagan's Creek und beschreiben es als eine hell orangebraune Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,956, $[\alpha]_D$ + 27,13°, $n_{D16°}$ 1,5062[3]), E. Z. 112,2, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt ziemlich viel d-α-Pinen (durch die Bildung des Nitrosochlorids charakterisiert), kein Phellandren oder Cineol und als Hauptbestandteil Eudesmiasäureamylester. Die freie Eudesmiasäure (von *Eudesmia,* wie Robert Brown die Gattung *Eucalyptus* benannt hatte) bildet weiße, rhombische Prismen vom Smp. 160°. Sie ist ungesättigt und einbasisch, besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_2$ und bildet ein bei 102 bis 103° schmelzendes Dibromid. Über ihre chemische Natur ist noch nichts bekannt, vielleicht gehört sie zur Zimtsäuregruppe. Der Amylalkohol wurde durch Oxydation zu Valeriansäure charakterisiert. Der Eudesmiasäureamylester scheint auch in vielen andern Eucalyptusölen vorzukommen. Der von Bouchardat und Oliviero

---

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.*

[2]) Research, S. 193, 225. — Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 34 (1900), 72; Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 28.

[3]) Smith, *loc. cit.* 47.

in dem Öl von *E. globulus* nachgewiesene Amylalkohol verdankt wahrscheinlich der Zersetzung dieses Esters seine Entstehung.

Eine andere Zusammensetzung hatte ein Öl, das in einer Ausbeute von 0,038 % aus Blättern gewonnen worden war, die aus Rydal in N. S. W. stammten[1]). d_{15° 0,9474; $\alpha_D + 11,2^\circ$; n_{D20° 1,4977; V. Z. 119,5. Die aus der Verseifungslauge abgeschiedene und gereinigte Säure bestand aus paraffinartigen Blättchen vom Smp. 76,5°. Der bei der Titration ermittelte Verbrauch an $^1/_{10}$-n-Natronlauge entsprach einem Mol.-Gewicht von 135,6. Die Säure war gesättigt und entwickelte bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure den Geruch von Benzaldehyd. Das ganze Verhalten stimmt auf Phenylessigsäure (Mol.-Gewicht 136). Wegen der geringen Ölausbeute mußte auf weitere Versuche verzichtet werden. Der alkoholische Bestandteil des Esters gab bei der Oxydation Valeriansäure (Analyse des Silbersalzes), der Alkohol war demnach Amylalkohol und der Ester Phenylessigsäureamylester.

893. Öl von Eucalyptus Staigeriana.

Herkunft. Der „Lemon-scented ironbark" (*Eucalyptus Staigeriana* F. v. M.) findet sich am Palmer River in Queensland. Auf dieses angenehm nach Citronen riechende Öl haben zuerst Schimmel & Co.[2]) aufmerksam gemacht, die es aus trocknen Blättern in einer Ausbeute von 2,75 bis 3,36 % destillierten. Baker und Smith[3]) erhielten 2,48 %, während A. R. Penfold[4]) für frische Blätter Ausbeuten von 1,2 und 1,3 % angibt, 2,9 % für trockne.

Eigenschaften. d_{15° 0,8715 bis 0,8904; $\alpha_D - 26,4$ bis $- 37,53^\circ$; n_{D20° 1,4793 bis 1,4842; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, (eventuell Trübung bei Mehrzusatz), oder auch erst in 8 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des Öls ist Citral, dessen Gegenwart Schimmel & Co. entdeckten. Was

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 319.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 20; Oktober 1888, 16.

[3]) Research, II. Aufl. S. 319; Pharmaceutical Journ. 76 (1906), 571.

[4]) Technological Museum, Bulletin Nr. 5, Sydney 1923; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 46.

die Menge des im Öl enthaltenen Aldehyds anbetrifft, so fanden sie in einem Fall[1]) bei der Bestimmung mit Sulfitlösung 33 %; auf die gleiche Weise wurde von Penfold in zwei Ölen 28 und 38 % festgestellt, während Baker und Smith bei Anwendung von 30 %iger Bisulfitlösung nur 16 % finden konnten.

Bis über 60 % des Öls bestehen aus l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°)[2]). Dem Geruch nach ist auch Geraniol und Geranylacetat zugegen, außerdem auch Sesquiterpen[2]).

894. Öl von Eucalyptus patentinervis.

Eucalyptus patentinervis R. T. Baker („Bastard mahogany") findet sich in Neusüdwales. Das Öl wurde von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 0,254 % gewonnen. Es enthält Citral (durch die Naphthocinchoninsäure gekennzeichnet), ein Sesquiterpen und vielleicht auch Limonen. $d_{15°}$ 0,8735; $[\alpha]_D$ — 17,4°; $n_{D16°}$ 1,4948[4]); S. Z. 2,46; E. Z. 3,74; V. Z. nach Actlg. 63,3; nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

895. Öl von Eucalyptus citriodora.

Herkunft. *Eucalyptus citriodora* Hook. („Citron-scented gum") wurde früher als eine Varietät von *Eucalyptus maculata* betrachtet, ist aber nach Baker und Smith eine gute Art. Der in Queensland heimische Baum liebt steinigen Boden und ist mit Erfolg auch in Neusüdwales[5]), Indien, Sansibar und am Magdalenenstrom[6]), ferner in den Malayischen Schutzstaaten[7]), in Südafrika[8]), Guatemala[9]) und Brasilien[10]) angepflanzt worden. Die Ölausbeute, die bei den kultivierten Pflanzen höher als bei den wildwachsenden[11]) ist, beträgt zwischen 0,6 und 1,5 %.

---

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Research, II. Aufl. S. 319; Pharmaceutical Journ. **76** (1906, 571.

[3]) Research, S. 196.

[4]) Smith, *loc. cit.* 46.

[5]) Research, S. 199.

[6]) v. Müller, Select extra-tropical plants, IX. Edition, Melbourne 1895, S. 187.

[7]) Perfum. Record **9** (1918), 242.

[8]) Ebenda 58, s. auch Anm. 1 auf S. 414.

[9]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 46.

[10]) Ebenda **1929**, 43.

[11]) Penfold, Technological Museum, Bulletin Nr. 5, Sydney 1923; Journ. and Proceed. Royal Soc. N. S. W. **60** (1926), 55; Chem. Zentralbl. **1928**, I. 2508.

Eigenschaften. Das durch einen angenehmen, citronellartigen Geruch ausgezeichnete Öl wird wegen seiner großen Ausgiebigkeit vielfach als Seifenparfüm benutzt. $d_{15°}$ 0,864 bis 0,894; α_D meist links, bis — 1° 10′[1]), seltner inaktiv oder rechts bis + 3° 30′; $n_{D20°}$ 1,449 bis 1,463; löslich in 1 bis 1½, manchmal jedoch erst in 10 Vol. 70%igen Alkohols. Gehalt an Citronellal (nach der von Bennett verbesserten Oximierungsmethode[2]) bestimmt), 55 bis 61 %. Geraniolgehalt (Phthalsäuremethode) 9,8 bis 15,4 %.

Den Citronellalgehalt eines Öls $d_{15°}$ 0,8637; α_D + 1° 20′; löslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols) bestimmte A. St. Pfau[3]) nach vier verschiedenen Methoden mit folgendem Ergebnis: 1. Mit Phenylhydrazin, durch Titration (Klebersche Methode)[4]) 61,2 bis 61,6 % Citronellal — 2. durch Acetylieren des oximierten Öls (Dupont und Labaune)[5]) 60,3 und 62,5 % Citronellal — 3. mit Hydroxylamin, durch Titration (nach Bennett)[2]) 57,4 bis 62,3 % Citronellal — 4. mit Bisulfitlösung durch Absorption im Cassiakolben (nach Penfold) 88 bis 90 % Citronellal. Auf Grund dieser Befunde und der vor Jahren von Schimmel & Co.[6]) gemachten Feststellung, daß die Citronellalbestimmung mit Bisulfitlösung in Gegenwart von Geraniol und andern Terpenalkoholen zu hohe Werte gibt, ist nach Pfau die Penfoldsche Arbeitsweise mit Bisulfit für die Citronellalbestimmung im Öl von *Eucalyptus citriodora* nicht anwendbar. Demnach ist auch der von Penfold[7]) angegebene Citronellalgehalt des genannten Öls nicht richtig.

Pfau erhielt bei der Untersuchung von etwa 12 authentischen Ölen von *Eucalyptus citriodora* folgende Werte: Citronellalgehalt (mit Phenylhydrazin bestimmt) 49,3 bis 68,6 %, gesamte acetylierbare Bestandteile (als $C_{10}H_{18}O$)[8]) 78,1 bis 98,2 %.

An zwei von Mauritius stammenden Ölen von *Eucalyptus citriodora* hat man im Imperial Institute in London[9]) folgende Eigenschaften ermittelt: $d_{15°}$ 0,877 und 0,879, $\alpha_{D21°}$ + 0° 4′ und + 1° 16′, löslich in 3 und 2,6 Vol. 70%igen Alkohols. Der Gehalt an acetylierbaren Bestandteilen betrug 81,1 und 87,1 %. Beide Öle rochen kräftig nach Citronellal.

[1]) Ein über London erhaltenes Öl (Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 30) drehte merkwürdigerweise stark links, α_D — 15° 52′.

[2]) Siehe Bd. I, S. 748.

[3]) Perfum. Record **16** (1925), 183.

[4]) Siehe Bd. I, 745.

[5]) Siehe Bd. II, S. 349.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 41.

[7]) Siehe Anm. 11 S. 412.

[8]) Siehe Bd. I, S. 730.

[9]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 48.

Aus dreijährigen Pflanzen von *Eucalyptus citriodora* Hook., die in Nordrhodesia aus südrhodesischen Samen gezogen worden waren, gewannen P. G. Carter und J. Read[1]) durch Wasserdampfdestillation 1,6% eines fast farblosen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{4°}^{15°}$ 0,8787, $\alpha_{D15°}$ + 3,5°, $n_{D15°}$ 1,4595, Aldehydgehalt 95 %[2]).

Ein in Guatemala gewonnenes Öl erwies sich als ein dem australischen Destillat durchaus gleichwertiges Produkt[3]): $d_{15°}$ 0,8745, α_D — 0° 15°, $n_{D20°}$ 1,45382, E. Z. nach Actlg. 275,3 = 95,4% Gesamtgeraniol, Citronellalgehalt (Oximierungsmethode) 69,9%, löslich in 4,2 Vol. u. m. 70%igen und in 1 Vol. u. m. 80%igen Alkohols.

Auch ein brasilianisches Destillat war dem australischen gleichwertig, wie die Untersuchung zeigte[4]): $d_{15°}$ 0,8673, α_D + 0° 3′, $n_{D20°}$ 1,45242, löslich in 5 Vol. u. m. 70%igen Alkohols, E. Z. nach Actlg. 287,5 = 100,4% Gesamtgeraniol, Citronellalgehalt (Oximierungsmethode) 75,2%.

Zusammensetzung. Das Citronellal[5]) ist als Bestandteil des Öls (zuerst als von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* herrührend beschrieben) seit dem Jahr 1888 bekannt. Eine kürzlich von A. Chiris[6]) ausgeführte Untersuchung zeigte, daß auch noch andere Verbindungen im Öl enthalten sind. Das dabei verwendete Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,894, $\alpha_{D18°}$ + 0° 30′, $n_{D20°}$ 1,4625, löslich in 5 Vol. 70%igen Alkohols, acetylierbare Bestandteile 90,53%, Citronellal 55,06% (Oximierungsmethode), primäre Alkohole (als Geraniol berechnet) 26,0 (Phthalsäuremethode), andre Alkohole 9,47% (durch Differenz gefunden).

Es wurde festgestellt, daß in dem Öl außer Citronellal ($\alpha_{D19°}$ + 0° 50′; wahrscheinlich ein Gemisch von l- und d-Citronellal) noch folgende Bestandteile enthalten waren: 15 bis 20% l- und d-Citronellol (Semicarbazon des Brenztraubensäureesters, Smp. 110°), 5% Geraniol (Oxydation zu Citral), 1 bis 2% Isopulegol[7]) (Sdp. 90 bis 92° [11 mm]; Geruch), Spuren von Cineol (Hydrobromid) und Sesquiterpenverbindungen.

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 44 (1925), T. 525.

[2]) Wahrscheinlich mit Hilfe der Bisulfitmethode bestimmt.

[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 46.

[4]) Ebenda 1929, 43.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1888, 16.

[6]) Les Parfums de France 1925, 18; 72.

[7]) Es ist anzunehmen, daß alle citronellalhaltigen Öle Isopulegol enthalten, das beim Lagern aus Citronellal entstehen kann.

896. Öl von Eucalyptus Marsdeni.

Aus den Blättern des in Neusüdwales vorkommenden *Eucalyptus Marsdeni* Hall gewannen Baker und Smith[1]) 0,7% eines dickflüssigen Öls. $d_{15°}$ 0,9469; α_D + 4,8°; $n_{D20°}$ 1,4989; V. Z. 2; unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols. Es enthält ein Phenol, das die Reaktion des Tasmanols gab[2]), Spuren von Cineol, viel Sesquiterpen und vielleicht auch α-Pinen.

897. Öl von Eucalyptus ligustrina.

Eucalyptus ligustrina DC. ist ein nur wenige Fuß hoher Strauch, der in den Blauen Bergen von Neusüdwales gefunden wird. Aus Blättern und Zweigenden erhielten Baker & Smith[1]) 0,12% Öl. $d_{15°}$ 0,9499; α_D + 22,4°; $n_{D20°}$ 1,4974; V. Z. 3,15; V. Z. nach Actlg. 122,28; löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols. Das Öl besteht aus Pinen, Cineol (etwa 5%), Geraniol (3 bis 4%), Geranylacetat (3%), rund 43% Eudesmol (Smp. 80°) und Sesquiterpen.

898. Öl von Eucalyptus apiculata.

Zu den strauchartigen Eucalypten gehört der in Neusüdwales bekannte *Eucalyptus apiculata* Baker et Smith. Baker und Smith[3]) destillierten aus den Blättern 0,65% Öl, das im Rohzustand von hell orangebrauner Farbe war. Es bestand aus Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 104°), Piperiton[4]), wenig Cineol und wahrscheinlich Eudesmol. $d_{15°}$ 0,9056 und 0,9112; α_D — 8,4 und — 7,8°; $n_{D20°}$ 1,4877; V. Z. 8,7 und 10,05; E. Z. nach Actlg. 39,74; klar löslich im gleichen Vol. 80%igen Alkohols.

---

[1]) Research, II. Aufl. S. 325.

[2]) Siehe S. 373.

[3]) Research, II. Aufl., S. 326.

[4]) In den Eucalyptusölen, in denen Piperiton enthalten ist, ist dies Keton sonst stets von Phellandren begleitet. Nur das Öl von *E. apiculata* macht davon eine Ausnahme. Vgl. Read u. Smith, Journ. chem. Soc. 117 (1921), 779.

899. Öl von Eucalyptus Thozetiana.

Das Öl von *Eucalyptus Thozetiana* F. v. M. („Lignum vitae") wird nach Baker[1]) nur in äußerst geringer Ausbeute erhalten. Das leichtbewegliche Produkt ($d_{16°}$ 0,9257; $n_{D16°}$ 1,5026) besteht wahrscheinlich größtenteils aus esterartigen Verbindungen.

900. Öl von Eucalyptus loxophleba.

Eucalyptus loxophleba Benth.[2]) heißt wegen seines häufigen Vorkommens in der Nähe der Stadt York im Volksmunde „York gum". Das Öl hat einen höchst unangenehmen Geruch und reizt die Atmungsorgane zu heftigem Husten. $d_{15,5°}$ 0,8828; α_D ca. $+5°$. Es enthält Phellandren und Cineol, die Menge des letzteren wird auf 15 bis 20 % geschätzt. Beim Schütteln mit Bisulfit verlor das Öl 20 % seines Volumens, was auf bedeutende Quantitäten von Aldehyden und Ketonen schließen läßt. Amylalkohol, von dem im Öl von *E. globulus* kleine Mengen nachgewiesen wurden, und dem wahrscheinlich zum Teil die zum Husten reizende Wirkung dieses Öls zukommt, ist nicht vorhanden.

---

901. Öl von Agonis flexuosa.

Agonis flexuosa Lindl., ist ein „Willow myrtle" genannter, niedrigbleibender Baum, der in seiner Heimat, Südwestaustralien, massenhaft vorkommt. Das Öl ähnelt sehr dem von *Eucalyptus globulus;* es enthält nach R. H. Crozier[3]) 62 bis 72,2 % Cineol, etwas Cymol, Pinen, Spuren Alkohole, Ester und Phenole, aber keine Aldehyde, freie Säuren oder Phellandren. Die Ölausbeute beträgt 0,8 bis 1 %. Infolge der reichen Blattbildung würde es leicht sein, Destillationsmaterial von diesem Baum zu sammeln.

---

[1]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1906, 305; Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 42.

[2]) E. J. Parry, Pharmaceutical Journ. 61 (1898), 198. In der Abhandlung steht *toxophlcba* statt *loxophleba.*

[3]) South African Journal of Industries vom Dezember 1917; Perfum. Record 9 (1918), 58.

902. Öl von Angophora Bakeri.

In der Nähe von Parramatta (Neusüdwales) gesammelte Blätter dieses Baumes lieferten nach Baker und Smith[1]) 0,31 % ätherisches Öl: d 0,8719, $\alpha_D + 35,6°$, n_D 1,4660. Von Bestandteilen wurden nachgewiesen: d-α-Pinen, Geraniol, Geranylacetat, Geranylvalerianat, ein Sesquiterpen, Amylacetat und ein flüchtiger Aldehyd. Der Gehalt an α-Pinen betrug etwa 80 %.

903. Öl von Angophora melanoxylon.

Die Blätter von *Angophora melanoxylon* R. T. Baker lieferten 0,19 % Öl von den Eigenschaften: d 0,8809, $\alpha_D + 24,9°$, n 1,4678. Die Zusammensetzung war ungefähr dieselbe wie die des vorigen Öls[1])[2]).

Öl von *Angophora species* (?) Das Öl einer noch unbenannten Art enthielt gleichfalls Pinen, Geranylacetat und Geranylvalerianat. Es hatte die Dichte 0,8703; $\alpha_D + 36,3°$; n_D 1,4669[1])[2]).

904. Öl von Angophora lanceolata.

Aus den Blättern von *Angophora lanceolata* Car. erhielten Baker und Smith[3]) 0,09 % Öl, in dem sie Aromadendren durch die Farbreaktion mit Brom nachwiesen.

Smith[2]) berichtet über Ausbeuten von nur 0,005 bis 0,013 %. $d_{15°}$ 0,927; $n_{D20°}$ 1,4946; V. Z. 24,2. Die Bestandteile des Öls waren denen der oben beschriebenen Öle ähnlich.

905. Öl von Leptospermum scoparium.

C. E. Atkinson[4]) beschreibt das ätherische Öl des von den Einheimischen Neu-Seelands „*Manuka*" genannten Strauches *Leptospermum scoparium* Forst. als eine braune Flüssigkeit von aromatischem Geruch und herbem, zusammenziehendem Geschmack. $d_{12°}$ 0,916; Erstarrungspunkt — 17°. Es siedet zwischen 223 und 280°, zum großen Teil um 260°.

R. Gardner[5]) gewann durch Destillation mit überhitztem Dampf 0,45 % eines hellen, gelblichgrünen Öls mit folgenden

---

[1]) Perfum. Record **9** (1918), 22.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. N. S. W. **47** (1913), 106.

[3]) Research, S. 248, 274.

[4]) Pharmaceutical Journ. **69** (1902), 369.

[5]) Journ. Soc. chem. Ind. **43** (1924), T. 34; **44** (1925) T. 528.

Konstanten: Siedeverhalten 160 bis 270° bei gewöhnlichem Druck, $d_{15°}$ 0,921, n_D 1,50. Das Öl war annähernd folgendermaßen zusammengesetzt: 3% einer einbasischen Säure $C_{14}H_{20}O_4$, die mit Eisenchlorid eine rote, mit Kupfersulfat eine tiefblaue Färbung gab[1]), 1% Terpen, 6% Citronellylcinnamat, 14,5% Acetat, Butyrat usw. eines (?) Sesquiterpenalkohols, 5% nicht flüchtige Bestandteile und 70% Sesquiterpen (durch Differenz gefunden).

Das Citronellol wurde als Silbersalz des Citronellylphthalats, Smp. 125 bis 126°, nachgewiesen. Das Sesquiterpen ähnelte dem Eudesmen in den physikalischen Konstanten und in den Farbreaktionen, lieferte aber ein Monohydrochlorid (farblose Flüssigkeit, $d_{20°}$ 1,009; $n_{D20°}$ 1,5100), während Eudesmen mit Chlorwasserstoff ein kristallinisches Dihydrochlorid[2]) gibt.

Wesentlich anders war die Zusammensetzung eines Öls, das W. F. Short[3]) in einer Ausbeute von 0,37% bei der Destillation von frischen, in Birkenhead (Auckland) gesammelten Blättern und Zweigen erhalten hatte. $d_{4°}^{25°}$ 0,9179; $[\alpha]_{D25°}$ — 16,8°; $n_{D25°}$ 1,4925; löslich in 10 Vol. 90%igen und in 40 Vol. 80%igen Alkohols. Aus der Untersuchung des Öls ging hervor, daß es etwa folgende Bestandteile enthielt: 12% α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 79 bis 80°; Pinonsäure, Smp. 67 bis 68°), 60% Eudesmen (Dihydrochlorid, Smp. 79 bis 80°) und eines zweiten Sesquiterpens, 6% freies und verestertes Citronellol (Silbersalz des sauren Phthalsäureesters, Smp. 126°) und Geraniol (Silbersalz des sauren Phthalsäureesters, Smp. 132 bis 133°), 1% Citronellal (Semicarbazon, Smp. 84°) und Citral (Semicarbazon, Smp. 135°[4])), 1% Cineol (Oxydation zu Cineolsäure, Smp. 198 bis 200°), 8% Leptospermol (Farbreaktionen mit alkoholischer Eisenchloridlösung und mit Kupfersalzen), Spuren von Azulen, 4% freie und gebundene Isovaleriansäure (Anilid, Smp. 109 bis 110°), Zimtsäure (Smp. 132 bis 133°) und Esssigsäure.

---

[1]) Die Säure ist nach Gardner identisch mit dem „Leptospermol", das Penfold im Öl von *Leptospermum flavescens* (s. dieses) gefunden und für ein Phenol gehalten hat.

[2]) Siehe Bd. I, S. 387.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. 45 (1926), T. 96.

[4]) Es könnte ein Gemisch der Semicarbazone von Citral a und b vorliegen. Die Schmelzpunkte der Semicarbazone von Citral a und b liegen bei 164 und 171°.

906. Öl von Leptospermum odoratum.

Bei der Destillation der Blätter und Zweige von *Leptospermum odoratum* Cheel, einer in den Flußtälern von Neusüdwales vorkommenden Pflanze, erhielt A. R. Penfold[1]) durchschnittlich 0,75% eines gelben, terpenartig und nach Rosen riechenden Öls. Je nach der Zeit der Ernte (August 1917, Mai und Oktober 1920) waren die Konstanten verschieden: $d_{15°}$ 0,9163 bis 0,9280, α_D — 16,32 bis — 33,02°, $n_{D20°}$ 1,4960 bis 1,4990, E. Z. 5,6 bis 7,2, E. Z. nach Actlg. 57,00 bis 91,93, löslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols, in einem Falle unlöslich in 80%igem Alkohol. Neben gebundener Essigsäure war vor allem gebundene Buttersäure im Öl vorhanden. In den bei 60 bis 90° (10 mm) siedenden Fraktionen wurden α- und β-Pinen durch charakteristische Derivate nachgewiesen. Die Fraktion 125 bis 140° (10 mm) — 50% des Öls — enthielt ungefähr gleiche Teile Eudesmen und Aromadendren, die durch ihre Konstanten und Farbreaktionen gekennzeichnet wurden[2]). Dieses von dem Autor gewonnene, in der Natur vorkommende Eudesmen besaß ein Drehungsvermögen von α — 53°, im Gegensatz zu dem künstlich gewonnenen rechtsdrehenden Eudesmen[3]). Aus dem festen Destillationsrückstand (10 bis 15% des Öls) wurde Eudesmol (Smp. 79 bis 80°; Sdp. 156° [10 mm]; $[\alpha]_{D20°}$ + 31,80°) durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewonnen. Außerdem schien das Öl etwa 2% eines nicht näher beschriebenen Alkohols zu enthalten, der den rosenartigen Duft des Produktes bedingte.

907. Öl von Leptospermum Liversidgei.

Das Öl von *Leptospermum Liversidgei* Baker et Smith ist von Baker und Smith[4]) dargestellt worden. Das Rohöl war unlöslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols, löslich in 1 Vol. 80%igen.

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 54 (1921), 197. Nach Bull. Roure-Bertrand Fils, Oktober 1921, 159.

[2]) In der Literatur sind nur die Farbreaktionen des Aromadendrens (vgl. Baker and Smith, Research on the Eucalypts, 2. Aufl. S. 417), aber nicht die des Eudesmens angegeben.

[3]) S. Bd. I, S. 387.

[4]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 39 (1905), 124; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 49.

$d_{15°}$ 0,8895; α_D + 9,2°; $n_{D16°}$ 1,4903. Bei 170° destillierten 20% des Öls ($d_{15°}$ 0,8624; α_D + 32,5°; $n_{D16°}$ 1,4774), zwischen 195 und 225° 30% ($d_{15°}$ 0,8892; α_D + 5,7°; $n_{D16°}$ 1,4892). Die Hauptbestandteile sind Citral (35,0%; Naphthocinchoninsäure, Smp. 199°), ferner Geraniol (9,74%), Geranylacetat (5,35%) und d-Pinen (25%; Nitrosochlorid, Smp. 103°), schließlich, neben Unbestimmbarem, ein Sesquiterpen (24,91%; $d_{15°}$ 0,9024; $n_{D16°}$ 1,5052). Limonen und Phellandren wurden nicht gefunden.

Durch Destillation der Blätter und Zweige erhielt A. R. Penfold[1]) je nach dem Standort des verwendeten Rohmaterials drei in Ausbeute und Eigenschaften voneinander abweichend ätherische Öle:

Ort	Ausbeute an Öl	$d_{15°}$	α	$n_{D20°}$	Löslichkeit in 70%igem Alkohol	Gehalt an Citral	Gehalt an Citronellal
Frazer Island, Queensland	0,25%	0,8885	+ 12,1°	1,4822	nicht löslich in 10 Vol.	46%	0%
Woodburne, Neusüdwales	0,55%	0,8826	+ 11,2°	1,4603	löslich in 1,5 Vol.	0%	82%
Broadwater, Neusüdwales	0,8%	0,8960	+ 6,2°	1,4854	löslich in 1,5 Vol.	75%	0%

Das aus Woodburne stammende Öl untersuchte der Autor genauer. Die Destillation bei 10 mm Druck ergab folgende Fraktionen: 59 bis 84° 13%, 84 bis 87° 20%, 87 bis 90° 36%, 90 bis 95° 15%, 95 bis 110° 9%. In der ersten Fraktion wurden nach Entfernung des Aldehyds etwa 50% d-α-Pinen nachgewiesen (das Nitrosochlorid des Gemisches von l-α-Pinen und des zu bestimmenden Terpens schmolz bei 109°). Ferner waren in dem Öl 82% Citronellal (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 225°), ein Sesquiterpen, ein Paraffin (Smp. 62 bis 63°) und wahrscheinlich ein Ester enthalten. Freie Alkohole, wie Geraniol oder Citronellol, konnten nicht nachgewiesen werden.

Ein Öl von *Leptospermum Liversidgei* enthielt nach A. St. Pfau[2]) 30,4% Citronellal (mit Phenylhydrazin bestimmt). — Der von Penfold früher ermittelte Wert (82% Citronellal, mit Bisulfitlösung bestimmt) dürfte aus den auf S. 413 angeführten Gründen zu hoch sein.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 56 (1922), 82.

[2]) Les Parfums de France **1924**, 64.

908. Öl von Leptospermum grandiflorum.

Aus den Blättern von *Leptospermum grandiflorum* Lodd., einer in den Flußbetten von Neusüdwales wachsenden Myrtacee, gewann A. R. Penfold[1]) 0,61 % eines ziemlich dickflüssigen, dunkelbraunen Öls. Nach dem Schütteln mit verdünnter Natronlauge konnten folgende Konstanten bestimmt werden: $d_{15°}$ 0,9324, α_D — 2° 42′, $n_{D20°}$ 1,5048, E. Z. 7,2, E. Z. nach Actlg. 40,98, unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols. Durch wiederholtes Fraktionieren über Natrium bei 10 mm Druck erhielt der Autor die Fraktionen: 123 bis 125° ($d_{15°}$ 0,910; α_D — 6,2°; $n_{D20°}$ 1,4967) und 129 bis 132° ($d_{15°}$ 0,921; α_D + 0,72°; $n_{D20°}$ 1,5063). Diese beiden Fraktionen, deren Konstanten mit denen des Aromadendrens und des Eudesmens ungefähr übereinstimmten, gaben auch die Farbreaktionen dieser Sesquiterpene mit Brom und mit Schwefelsäure[2]). Außerdem war in dem Öl neben geringen Mengen phenolartiger Bestandteile ein Sesquiterpenalkohol vorhanden, der nicht näher beschrieben wurde.

909. Öl von Leptospermum flavescens.

A. R. Penfold[3]) gewann aus den Blättern und kleinen Zweigen des in verschiedenen Distrikten von Neusüdwales, nördlich und südlich von Sydney wachsenden *Leptospermum flavescens* Sm., dunkelgelbe bis grünlichbraune, etwas dickliche Öle.

Die Konstanten der angenehm nach Terpenen und etwas nach Citral riechenden Öle waren folgende: $d_{15°}$ 0,9035 bis 0,9296, α + 5,8 bis + 30,2°, $n_{D20°}$ 1,4881 bis 1,4937, E. Z. 6,54 bis 21,00, E. Z. nach Actlg. 62,82 bis 111,85, löslich in 0,8 bis 1,1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Die zwischen 60 und 90° (10 mm) siedenden Fraktionen bestanden aus α- und vor allem β-Pinen. Die alkoholischen Bestandteile schienen aus Terpineol und aus Geraniol zu bestehen, konnten jedoch nicht identifiziert werden. Aus den verschiedenen zwischen 123 und 140° (10 mm) siedenden Fraktionen wurden durch Behandlung mit Natrium die Sesquiterpene Aromaden-

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 54 (1921), 197. Nach Bull. Roure-Bertrand Fils, Oktober **1921**, 159.

[2]) S. Anm. 2 auf S. 419.

[3]) Perfum. Record **13** (1922), 82.

dren, Sdp. 123 bis 126° (10 mm) und Eudesmen, Sdp. 129 bis 132° (10 mm) gewonnen. Die bei 140 bis 156° (10 mm) siedenden Fraktionen enthielten den Sesquiterpenalkohol Eudesmol, Smp. 79 bis 80 und 81°, Sdp. 156° (10 mm). Der Citralgehalt des Öls, der mit Natriumsulfit festgestellt wurde, betrug 0,25 bis 0,75 % (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 199 bis 200°).

Ein weiterer Bestandteil des Öls, der je nach der Gegend, von der dieses stammt, von 0,75 bis 8 % anwesend ist, ist das Leptospermol[1]), ein Phenol ($C_{14}H_{20}O_4$?). Es wurde den Ölen mittels 3 %iger Natronlauge entzogen und war eine etwas viskose, fast farblose Flüssigkeit mit angenehmem, eigenartigem Geruch und folgenden Konstanten: Sdp. 145 bis 146° (10 mm), 275 bis 278° (770 mm unkorr.), $d_{20°}$ 1,073, $\alpha \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,5000. Mit Eisenchlorid gab es in alkoholischer Lösung eine glänzende, orangerote, mit Kupfersalzen eine intensiv blaue Färbung. Irgendwelche Derivate des Leptospermols konnte der Autor nicht erhalten. — Von dem sehr ähnlichen, in verschiedenen *Eucalyptus*-Arten gefundenen Tasmanol[2]) unterschied sich das Phenol durch den Refraktionsindex und den Siedepunkt.

910. Öl von Leptospermum flavescens var. citratum.

Leptospermum flavescens Sm. var. *citratum* ist ein Strauch oder kleiner Baum, der Neusüdwales und Queensland bewohnt. Seine Blätter enthalten 0,8 bis 1,46 % Öl[3]). $d_{15°}$ 0,881 bis 0,884; α_D + 3,6 bis + 5°; $n_{D20°}$ 1,4692 bis 1,4730; löslich in 2 Vol. 70 %igen oder in 1,2 bis 1,3 Vol. 90 %igen Alkohols. Aldehydgehalt (Bisulfitmethode) 89 bis 95 %. Die Aldehyde bestehen zu etwa gleichen Teilen aus Citral (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 200°) und Citronellal (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 225°). Vielleicht enthält das Öl auch etwas Geraniol, Citronellol und auch Aromadendren. Als Bestandteil wurde außerdem ein Phenol erkannt, dessen Benzoat bei 67° (Eugenol?) schmolz.

[1]) Nach R. Gardner handelt es sich hier nicht um ein Phenol, sondern um eine Säure. Siehe Öl von *Leptospermum scoparium* auf S. 418.

[2]) Die Eigenschaften des Tasmanols sind beim Öl von *Eucalyptus Risdoni* angegeben.

[3]) Challinor, Cheel u. Penfold, Journ. and Proceed. Royal Soc. N. S. W. 52 (1918), 175. — Penfold, Technological Museum, Bulletin Nr. 5. Sydney 1923.

911. Öl von Leptospermum flavescens var. leptophyllum.

Aus den Blättern und Zweigen der in Narrabri, Neusüdwales, vorkommenden Myrtacee *Leptospermum flavescens* Sm. var. *leptophyllum* Cheel erhielt A. R. Penfold[1]) durch Wasserdampfdestillation 1,13 % eines hellgelben, angenehm riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,8990, $\alpha + 14{,}12^\circ$, n_{D20° 1,4810, löslich in 7 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 2,04, E. Z. nach Actlg. 63,24. Die fraktionierte Destillation des Öls bei 10 mm Druck lieferte die Fraktionen 50 bis 70° 62 %, 70 bis 110° 13 % und 110 bis 140° 22 %. Die erste Fraktion bestand in der Hauptsache aus α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 109°) und β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 127°). Außerdem waren in dem Öl enthalten 8 bis 14 % Cineol (Phosphorsäure- und Resorcinmethode; Jodolderivat, Smp. 111 bis 112°), α-Terpineol (Terpinhydrat, Smp. 117 bis 118°; Terpin, Smp. 104°), Eudesmen und ein Sesquiterpenalkohol.

912. Öl von Leptospermum flavescens var. microphyllum.

Durch Wasserdampfdestillation der Blätter und Zweige von *Leptospermum flavescens* var. *microphyllum*, einem aus Frazer Island, Queensland, stammenden Baume, erhielt A. R. Penfold[2]) 0,20 bis 0,35 % eines ätherischen Öls mit folgenden Eigenschaften: d_{15° 0,8974 bis 0,9245, $\alpha + 15{,}8$ bis $+ 20{,}6^\circ$, n_{D20° 1,4821 bis 1,4960, E. Z. 6,8 bis 8,5, E. Z. nach Actlg. 37,33 bis 63,59, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Die fraktionierte Destillation bei 10 mm Druck lieferte folgende Fraktionen: 45 bis 56° 58 %, 60 bis 72° 6 %, 72 bis 118° 5 %, 118 bis 135° 25 %. Die erste Fraktion bestand nach Entfernung einer kleinen Menge Cineol fast ausschließlich aus d-α-Pinen (Sdp. 155 bis 157°; d_{15° 0,8637; $\alpha + 32{,}65^\circ$; n_{D20° 1,4665). Die Oxydation mit Kaliumpermanganat gab Pinonsäure (Smp. 68°; Semicarbazon, Smp. 207°). Ferner enthielt das Öl 3 bis 5 % Cineol (Bestimmung mit Phosphorsäure; Jodolderivat, Smp. 111 bis 112°), Sesquiterpene (wahrscheinlich in der Hauptsache Eudesmen, Farbreaktion mit Brom und Essigsäureanhydrid), einen Sesquiterpenalkohol (wahrscheinlich Eudesmol) und eine geringe Menge (nicht über 0,25 %) Phenol.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 56 (1922), 166.

[2]) Ebenda 162.

913. Öl von Leptospermum lanigerum.

Leptospermum lanigerum Sm. kommt besonders in Neusüdwales in zwei Formen, der silberblättrigen und der grünblättrigen (Form „A") vor. Während die Blätter der ersteren beim Zerreiben zwischen den Fingern keinen besonders charakteristischen Geruch abgeben, sind die Blätter der Form „A" durch den angenehmen, typischen Geruch nach Darwinol[1]) ausgezeichnet. A. R. Penfold[2]) untersuchte die aus den Blättern und kleinen Zweigen gewonnenen ätherischen Öle beider Formen.

Öl der silberblättrigen Form. Das durch Dampfdestillation in einer Ausbeute von 0,28 bis 0,33 % gewonnene, zimtähnlich riechende Öl hatte die Konstanten: d_{15° 0,9152 bis 0,9231, $\alpha_{D20^\circ} \pm 0$ bis $+ 10{,}5^\circ$, n_{D20° 1,4890 bis 1,4928, löslich in 7 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 12,81 bis 29,63, E. Z. nach Actlg. 62,59 bis 100,08. Von 190 ccm Öl wurden bei 10 mm Druck folgende Fraktionen erhalten: bis 60° 28 ccm, 60 bis 120° 25 ccm, 120 bis 135° 63 ccm, 135 bis 143° (bei 5 mm) 50 ccm. Die weitere Untersuchung ergab, daß in dem Öl 60 bis 75 % Sesquiterpene (Aromadendren und Eudesmen [Farbreaktionen mit Brom in Essigsäure und Schwefelsäure in Eisessig]), 16 bis 20 % d-α-Pinen (Oxydation zu Pinonsäure), wenig Sesquiterpenalkohol und Isovaleriansäureester (Silbersalz), Geraniol (Oxydation zu Citral), Geranylformiat und -cinnamat (Silbersalz, Zimtsäure, Smp. 133°), Citral (Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197°), Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°) und phenolische Bestandteile enthalten waren.

Öl der grünblättrigen Form „A". Das sehr angenehm nach Darwinol riechende, mit 0,46 bis 0,67 % Ausbeute aus den Blättern und kleinen Zweigen gewonnene Öl hatte die Konstanten: d_{15° 0,9047 bis 0,9242, $\alpha_{D20^\circ} + 30{,}1$ bis $+ 32{,}2^\circ$, n_{D20° 1,4756 bis 1,4783, löslich in 1,0 bis 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 42,67 bis 56,89, E. Z. nach Actlg. 92,15 bis 150,32. Bei 10 mm Druck wurden die Fraktionen 45 bis 49° (57 %), 49 bis 99° (5 %), 99 bis 110° (14 %), 110 bis 120° (1 %), 120 bis 155° (20 %) erhalten. Die weitere Untersuchung des

---

[1]) Siehe Öl von *Darwinia grandiflora*, S. 451.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 60 (1926), 73.

Öls ergab folgende Bestandteile: 40 bis 60 % d-α-Pinen, 40 bis 45 % Darwinol (Naphthylurethan, Smp. 90 bis 91°)[1]) und Darwinylacetat, kleine Mengen eines Sesquiterpens, eines zum Teil veresterten Sesquiterpenalkohols und phenolartiger Stoffe.

914. Öl von Callistemon lanceolatus.

Durch Destillation der Blätter und Zweige von *Callistemon lanceolatus* DC., „Bottle brush", einer bei Manly in der Nähe von Sydney und bei Gosford (Neusüdwales) wachsenden Myrtacee, erhielt A. R. Penfold[2]) 0,06 und 0,22 % eines hellen, citronengelben, nach Cineol riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,8892 und 0,9075, α — 0,52° und — 0,5°, n_{D20° 1,4716 und 1,4668, E. Z. 9,18 und 5,55, E. Z. nach Actlg. 30,32, löslich in 10 (?) Vol. 80 %igen und in 7 (?) Vol. 70 %igen Alkohols, Cineolgehalt 35 % (Phosphorsäuremethode) und 53 % (Resorcinmethode). In dem Öl wurden außer Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°) zusammen mit einer kleinen Menge Limonen, α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 111°), ein Sesquiterpen (gibt die für Myrtaceenöle charakteristischen Farbreaktionen mit Bromdampf und Essigsäureanhydrid) und Phenole (0,5 %, Braunfärbung mit alkoholischer Eisenchloridlösung) gefunden.

915. Öl von Callistemon viminalis.

Ein der oben genannten Art sehr ähnlicher Baum ist die ebenfalls „Bottle brush" genannte Myrtacee *Callistemon viminalis* (Sol.) Cheel, die im nördlichen Neusüdwales und in den Küstenbezirken von Queensland wächst. Durch Dampfdestillation der Blätter und Zweige der aus Neusüdwales und aus Queensland stammenden Pflanzen erhielt A. R. Penfold[2]) in einer Ausbeute von 0,13 und 0,22 % zwei voneinander etwas abweichende, hellgelbe, nach Cineol riechende Öle mit folgenden Konstanten:

1. Öl von der Art aus Neusüdwales: d_{15° 0,8980 und 0,8890, α + 12,8° und + 14,1°, n_{D20° 1,4678 und 1,4677, E. Z. 17,64 und

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 60 (1926), 73.

[2]) Ebenda 57 (1923), 131.

13,91, E. Z. nach Actlg. 38,87 und 34,11, löslich in 3,8 und 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Cineolgehalt 28 % und 27 % (Phosphorsäuremethode) und 38 % und 36 % (Resorcinmethode). Außerdem waren in dem Öl enthalten: d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 109°), ein Phenol (2 %, mit alkoholischer Eisenchloridlösung, blutrote Farbe), ein Sesquiterpen und wahrscheinlich Terpineol.

2. Öl von der Art aus Queensland: $d_{15°}$ 0,9205 und 0,9133, $\alpha \pm 0$ und $-1°$, $n_{D20°}$ 1,4609 und 1,4634, E. Z. 5,5 und 7,34, E. Z. nach Actlg. 21,56 und 29,62, löslich in 1,1 Vol. und 1,4 Vol. 70 %igen Alkohols. Cineolgehalt 77 % und 63 % (Phosphorsäuremethode). Außerdem waren in dem Öl Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°) und etwas Limonen, Terpineol, Sesquiterpen und 0,5 % Phenol enthalten.

916. Öl von Homoranthus flavescens.

Durch Destillation der in Neusüdwales zu verschiedenen Zeiten gesammelten Blätter und Zweigspitzen von *Homoranthus flavescens* A. Cunn. ex Schau. erhielt A. R. Penfold[1]) 0,35 bis 0,82 % eines strohfarbigen, nach Ocimen riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8206 bis 0,8429, α_D $-1,75$ bis $+2°$, $n_{D20°}$ 1,4836 bis 1,4873, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, V. Z. 8,05 bis 45,87, V. Z. nach Actlg. 51 bis 85,43. 81 bis 85 % des Öls gingen unter 77° bei 10 mm Druck über und bestanden bis zu 80 % aus Ocimen (Sdp. des ersten Drittels der über Natrium destillierten Fraktion 172 bis 175°, Sdp. der letzten zwei Drittel 175 bis 182°; Umwandlung des Körpers in Allo-ocimen; Reduktion mit Natrium und Alkohol zu Dihydromyrcen (Sdp. 68° [20 mm]; $d_{15°}$ 0,790; Tetrabromid, Smp. 88 bis 89°). Ferner waren in dem Öl enthalten: d-α-Pinen ($d_{15°}$ 0,8313; α_D $+8,7$ bis $+14,9°$; $n_{D20°}$ 1,4764; Nitrosochlorid, Smp. 109°), ein Sesquiterpen — wahrscheinlich Eudesmen — mit den Konstanten: Sdp. 127 bis 140° (5 mm), $d_{17°}$ 0,9492, α_D $-1,6$ bis $-7,3°$, $n_{D20°}$ 1,5008 bis 1,5018. Wahrscheinlich waren auch in kleinen Mengen Amylalkohol und dessen Essigsäure- und Buttersäureester zugegen.

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 56 (1923), 197.

917. Öl von Homoranthus virgatus.

Homoranthus virgatus A. Cunn. ex Schau. ist ein kleiner, aufrechter Strauch, der im Northern Rivers District von Neusüdwales und im südlichen Queensland weit und breit vorkommt. Durch Dampfdestillation der Blätter und Zweigspitzen des Strauches, die zu verschiedenen Zeiten in Neusüdwales und Queensland gesammelt worden waren, erhielt A. R. Penfold[1]) 0,35 bis 0,97 % eines hellgelben oder etwas rötlichen, angenehm nach Terpenen riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8660 bis 0,8927, α_D + 18,5 bis + 28°, $n_{D20°}$ 1,4743 bis 1,4818, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, V. Z. 6,03 bis 6,16, V. Z. nach Actlg. 27,65 bis 43,17. Die unter 180° siedenden Fraktionen (80 % des Öls) bestanden zum größten Teile aus d-Pinen (Sdp. 155 bis 157°; $d_{15°}$ 0,8627; α_D + 40°; $n_{D16°}$ 1,4666; Pinonsäure, Smp. 70°; Semicarbazon, Smp. 207°). Ein andres, in geringer Menge vorhandenes Terpen (Sdp. etwa 170 bis 176°) war vielleicht Ocimen. Durch wiederholte Destillation der höchstsiedenden Fraktionen des Öls bei 10 mm Druck über metallischem Natrium erhielt der Autor Fraktionen mit folgenden Konstanten: Sdp. 129 bis 132° (10 mm), $d_{15°}$ 0,9171 bis 0,9188, $\alpha_D \pm 0$ bis $-2,25°$, $n_{D20°}$ 1,5040 bis 1,5049. Die Fraktionen gaben die gewöhnlichen Farbreaktionen mit Bromdampf und Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid, aber nicht die festen für Sesquiterpene charakteristischen Derivate. Nach Ansicht Penfolds lag vielleicht Eudesmen vor. Außerdem waren in dem Öl ein Paraffin, Smp. 65 bis 66°, und wahrscheinlich Amylalkohol und Isovaleraldehyd enthalten. Demnach hatte das Öl ganz andre Eigenschaften als das Öl von *Homoranthus flavescens.* Diese Tatsache spricht ebenfalls gegen die bereits von E. Cheel widerlegte, aber früher verbreitete Ansicht, daß *Homoranthus virgatus* mit *Homoranthus flavescens* identisch sei.

918. Öl von Kunzea corifolia.

Durch Dampfdestillation der bei Sydney zu verschiedenen Zeiten gesammelten Blätter und Zweigspitzen von *Kunzea corifolia* Reichb. erhielt F. R. Morrison[2]) 0,26 bis 0,52 % eines

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 56 (1923), 193.
[2]) Ebenda 201.

grünen bis braunen ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8917 bis 0,9112, α_D + 12,0 bis 25,6°, $n_{D20°}$ 1,4801 bis 1,4902, unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols (in einem Falle darin löslich), E. Z. 9,94 bis 15,48, E. Z. nach Actlg. 39,19 bis 66,66. Bei 10 mm Druck lieferte das Öl folgende Fraktionen: 40 bis 50° 32%, 50 bis 100° 5%, 100 bis 140° 54%. Die niedrig siedenden Fraktionen bestanden in der Hauptsache aus d-α-Pinen (Sdp. 155 bis 157°; α_D + 40,6°; Chlorid, Smp. 127°; Pinonsäure, Smp. 68°, Semicarbazon, Smp. 207°; mit der gleichen Menge l-α-Pinen gemischt, gab das Terpen ein Nitrosochlorid, Smp. 104°). Ferner waren in dem Öl ein Sesquiterpen, wahrscheinlich Cadinen (Sdp. 129 bis 132° [10 mm]; $d_{15°}$ 0,9239; α_D + 6°; $n_{D20°}$ 1,5056; Chlorhydrat, Smp. 115 bis 116°), eine hellblaue, alkoholische Verbindung ($d_{15°}$ 0,9029; α_D + 6,2°; $n_{D20°}$ 1,4685) unbekannter Konstitution und kleine Mengen Essigsäure- und Buttersäureester enthalten.

919. Cajeputöl.

Oleum Cajeputi. — Essence de Cajeput. — Oil of Cajuput.

Herkunft und Gewinnung.[1]) Cajeputöl wird aus den frischen Blättern und Zweigspitzen verschiedener Arten der zur Familie der *Myrtaceae* gehörigen Gattung *Melaleuca*, besonders von *M. leucadendron* L. und der als *M. minor* Smith (*M. cajeputi* Roxb., *M. viridiflora* Gärtn.) unterschiedenen Abart destilliert. Diese bis zu 15 m hohen Bäume sind in Hinterindien, auf den Inseln der indischen Meere, dem nördlichen Australien, Queensland und Neusüdwales einheimisch.

Der „*Kajoepoetih*"-Baum findet sich im ganzen malaiischen Inselreich, sowohl in der Ebene wie im Gebirge, besonders auf den Molukken; in Java kommt er nicht wild vor. Dort, wo er wächst, gedeiht nur noch das Alang-Alang-Gras[2]), sämtliche

---

[1]) Reinwardt's Reis naar het oostelijk gedeelte van den Indischen Archipel in het jaar 1821. Amsterdam 1858. S. 473. — K. Martin, Reisen in den Molukken. Leiden 1894. S. 259. — C. Schmidt (früher Zivilgouverneur auf Buru), Teysmannia **25** (1914), 33. — Handelsberichten (Den Haag) **12** (1918), 340.

[2]) Alang-Alanggras, *Imperata arundinacea* Cyrill. var. *Koenigii* Benth. *(Gramineae)*, ist ein 1 bis 2 m hohes Gewächs, das sich sofort dort, wo der Wald gerodet worden ist, üppig entwickelt. Für die Landwirtschaft ist es eine Plage, denn es ist sehr schwer zu vertilgen. In Gärten, in denen Ananas gebaut wird, scheint es zu verschwinden, ebenso wenn in seiner Nähe *Lantana camara* wächst.

anderen Pflanzen gehen ein. Der Halifur, der Eingeborene Burus, verlegt seinen Garten, sobald sich in dessen Nähe der Cajeputbaum zeigt, er versucht nicht einmal, ihn zu vertilgen. Der Baum ist außerordentlich zählebig, weder durch Niederbrennen, noch durch Fällen wird er ausgerottet. Auch wenn man wiederholt das Alang-Alang-Gras anzündet, sterben zwar viele Cajeputbäume und -sträucher ab, nachher aber sprießen sie von neuem empor. Man unterscheidet *Kajoepoetih merah* und *Kajoepoetih poetih,* je nachdem das Holz rot oder weiß ist.

Cajeputöl wird auf einigen Inseln der Molukken von den Eingeborenen in primitiver Weise gewonnen. Nach Angabe von C. G. C. Reinwardt wurde das Öl früher nur auf Buru dargestellt. Im Jahre 1821 gab es auf dieser Insel nur drei Destillationsapparate, 1855 wurden deren schon 50 gezählt und 1918 waren dort etwa 500 kleine „Ketels"[1]) in Betrieb. In späterer Zeit wurde die Destillation auch auf Ceram aufgenommen.

Auf Buru destilliert man das Öl nur aus den Blättern von 6 Monate alten oder älteren Sträuchern, und erst, wenn das Material ausgeht, werden die Blätter der Bäume verwendet. Sobald die in seiner Umgebung wachsenden Cajeputsträucher verbraucht sind, wird der „Ketel" wertlos; dieser Fall tritt aber nicht so bald ein, denn die Sträucher bilden einen dichten Bestand.

Der Destillierapparat ist recht einfach. Über einer roh zusammengemauerten Feuerstätte steht in einer großen, runden, gußeisernen Schüssel *(„Kwali")* ein Faß von 1 m Höhe (Fig. 27*a*), das als Destilliergefäß dient; in dieses preßt man die Blätter der *Melaleuca* und füllt den Behälter zur Hälfte mit Wasser. Darauf wird ein metallener Helm *(b)* aufgesetzt, den die Leute von Ambon oder Java erhalten, und dessen Schnabel in einem zweiten, etwas größeren und als Kühlapparat dienenden Fasse *(c)* endigt. Letzterem wird durch ein Bambusrohr *(d)* von oben her, mittels eines kleinen Rinnsals am Gehänge eines Hügels, Wasser zugeführt. Das ätherische Öl der Pflanze geht mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich nach dem Erkalten wieder ab. Wasser und Öl gelangen alsdann durch ein kleines Ausflußrohr

[1]) Das niederländische Wort „Ketel" bedeutet eigentlich „Kessel", in diesem Falle aber eine kleine Destillationsstätte.

am untern Teile des Kühlfasses in eine aus Kokosnuß hergestellte Schale, die wiederum mittels einer kurzen Röhre in den Hals einer Flasche mündet. Meist sieht man eine der viereckigen Branntweinflaschen, wie sie überall in Indien anzutreffen sind, zu diesem Zwecke verwendet. Eine solche ist nun am Boden mit einer kleinen Öffnung versehen und steht in einem mit Wasser gefüllten kleinen Trog *(e)*, so daß sie anfangs ebenfalls von Wasser erfüllt ist. Das Destillationsprodukt verdrängt aber allmählich das Wasser aus der Flasche, und das mit dem

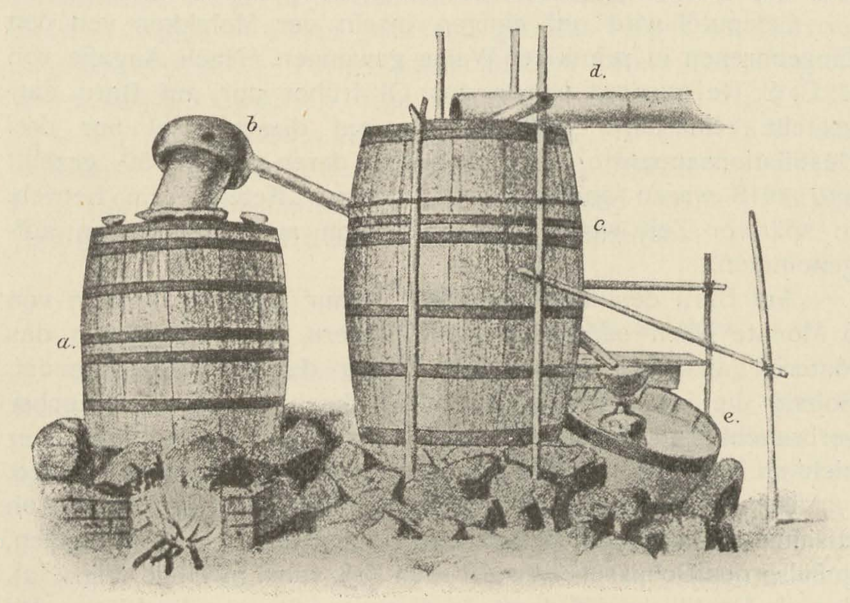


Fig. 27.
Cajeputöldestillation auf Ceram (Molukken). Nach K. Martin.

Öl übergegangene Wasser vermag ebenfalls aus der am Boden befindlichen Öffnung in den Trog zu fließen, bis schließlich die ganze Flasche mit dem Öl angefüllt ist und ausgehoben werden kann, indem man das Loch an ihrem Boden einfach mit dem Finger unter Wasser abschließt. Die Ausbeute an Öl beträgt bei einer solchen Vorrichtung in 24 Stunden von $1^1/_2$ bis zu 6 Liter.

Die Ausnutzung der „Ketels“ überlassen die Besitzer Vereinigungen von 2 bis 6 Leuten, die monatlich 10 bis 15 Gulden Miete zahlen und verpflichtet sind, dem Besitzer der „Ketels“ das Öl zu verkaufen.

Von den „Ketels“ wird das Öl zu den Aufkäufern geschafft, die es in *„Tempajans“* (große Töpfe aus Steingut) füllen. Häufig wird durch Hineinwerfen von Kupfermünzen die grüne Farbe erhöht. Auch hat eine gewisse Firma den Händlern eine Substanz geliefert — eine Kupferverbindung — durch die die Grünfärbung verstärkt wird.

Das Öl wurde früher und wird zum Teil auch jetzt noch in leere Wein- und Bierflaschen gefüllt, von denen je 25 Stück in eine aus den Blattstielen der Sagopalme[1]) *(Metroxylon)* gefertigte Kiste[2]) verpackt werden. Als Packmaterial dienen die ausdestillierten Cajeputblätter. Jetzt wird das Öl wohl zum größeren Teil in verzinkten eisernen Trommeln versandt.

Um die Gewinnung des Öls rentabler zu gestalten, hatte man mit Unterstützung der Regierung in West-Ceram eine moderne Destillationsanlage errichtet. Der Zweck des Unternehmens wurde jedoch nicht erreicht. Vielmehr machte man die Erfahrung, daß sich kleine, transportable Destillationsanlagen dort viel besser für die Cajeputölgewinnung eignen als eine große Fabrik, deren Versorgung mit dem Rohstoff bei dem Mangel an Arbeitskräften große Schwierigkeiten bereitet[3]).

Produktion und Handel. Die größte Menge des Cajeputöls wird in Ostasien, wo es als universelles Heilmittel gilt, verbraucht. Hauptsächlich wird es von Makassar aus verschifft. Auf der Insel Buru war der Versandhafen bis 1914 Kajeli, jetzt aber ist es Namlea. Die „Residentie“ Amboina verschiffte im Jahre 1914 nach Java 37000 kg und nach „Celebes en Onderhoorigheden“ etwa 36000 kg. Dieser Bezirk führte nach Java 26000 kg und nach den „Buitenbezittingen“ 21000 kg aus, davon 13000 kg nach dem Süd- und Ost-Teil Borneos, 4000 kg nach Menado, 3000 kg nach der Westküste Sumatras und 2000 kg nach Timor. Der größte ausländische Abnehmer ist Singapur, von dort wird das Öl nach Vorder- und Hinterindien versandt. Die Vereinigten Staaten bezogen früher auf indirektem, jetzt auf direktem Weg bedeutende Mengen Cajeputöl, wo es zur Bereitung von manchen Geheimmitteln Verwendung findet. Über

---

[1]) Eine Abbildung einer solchen Kiste findet sich in Tschirchs Indische Heil- und Nutzpflanzen. Berlin 1892. Tafel 75 u. S. 127.

[2]) Eine Kiste oder ein Korb enthält 25 Flaschen mit rund 600 g Netto = rund 15 kg. Es kommen aber auch Kisten mit etwa 30 kg Nettoinhalt vor.

[3]) Verslag o. Handel, Nijverheid en Landbouw van Nederlandsch-Indië gedur. 1922. S. 68.

Amsterdam, Hamburg und London gelangt auch ein Teil des Öls nach Europa.

In den amtlichen Handelsstatistiken finden sich folgende Ausfuhrziffern in Kilogramm:

Bestimmungsland	1913	1914	1915	1923	1924	1925
Niederlande	6 365	9 758	12 217	10 487	6 170	6 484
Deutschland	584	1 128	5 773	—	1 389	—
Großbritannien	—	—	—	4 926	3 990	10 970
Frankreich	—	—	—	2 764	—	3 000
Vereinigte Staaten	526	11 874	15 931	15 568	2 970	5 439
Singapur	112 005	40 658	42 090	27 254	72 305	66 464
Siam	1 246	—	—	—	—	—
Hongkong	2 037	1 978	2 375	2 050	3 242	2 085
Portugiesisch-Timor	1 423	—	—	—	—	—
Philippinen	—	—	—	—	678	—
China	—	—	—	—	450	1 463
Japan	—	—	—	—	—	465
Penang	—	—	—	—	—	600
Andre Länder	142	73	813	1 524	890	870
Zusammen:	124 328	65 469	79 199	64 573	92 084	97 840

Eigenschaften. Rohes Cajeputöl ist eine durch Kupfer grün bis blaugrün gefärbte Flüssigkeit, während das rektifizierte Öl farblos oder gelblich ist. Es hat den angenehmen, campherartigen Geruch des Cineols und einen aromatischen, etwas brennenden, hintennach kühlenden Geschmack. d_{15° 0,917 bis 0,930; α_D schwach links bis $-3°40'$; n_{D20° 1,466 bis 1,472. Löslich in 1 Vol. und mehr 80%igen, bisweilen schon in 2,5 bis 3 Vol. 70%igen Alkohols. Cineolgehalt (feste Resorcin-Verbindung) im Durchschnitt 50 bis 60%.

Wie Eucalyptusöl erstarrt Cajeputöl bei starker Abkühlung. Das Kupfer läßt sich aus dem Öl durch Schütteln mit konzentrierter Weinsäurelösung, aber nicht mit Wasser, entfernen. H. C. Prinsen-Geerligs[1]) glaubt, dies Verhalten darauf zurückführen zu müssen, daß das Cajeputöl geringe Mengen Butter- und Valeriansäure, frei und verestert, enthält, und daß diese das Kupfer in Lösung halten. Neben Kupfer kommt im rohen Öl, wie aus dessen spektroskopischem Verhalten hervorgeht, Chlorophyllan[2])

[1]) Chem. Weekblad 1 (1904), 931; Chem. Zentralbl. 1905, I. 95.

[2]) W. A. Tichomirow, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 27 (1888), 548; Jahresb. f. Pharm. 1888, 317.

(oxydiertes Chlorophyllgrün) vor. Außerdem enthält Cajeputöl manchmal auch ein hochsiedendes, blaues Öl.

Verfälschungen sind bei Cajeputöl beobachtet worden mit Kokosfett[1]), Petroleum[1]) [2]), Eucalyptusöl[2]) [3]) und Campherölfraktionen[4]).

Verschiedene von D. B. Spoelstra[5]) untersuchte Cajeputöle des Handels zeichneten sich durch ein ziemlich niedriges spezifisches Gewicht ($d_{15°}$ 0,918) aus, während sie im übrigen normale Konstanten und einen Cineolgehalt von 45 bis 46 % (Resorcinmethode) aufwiesen. In andern von Spoelstra untersuchten Cajeputölen mit höherer Dichte ($d_{15°}$ 0,9187 bis 0,9228) wurde ein Cineolgehalt von 46 bis 56 % (Resorcinmethode) festgestellt. Einige mit Petroleum und fetten Ölen verfälschte Cajeputöle waren durch die ungenügende Löslichkeit in 80 %igem Alkohol (noch nicht in 10 Vol. löslich) gekennzeichnet.

Für ein Cajeputöl, das in Annam aus Stengeln und Blättern von *Melaleuca leucadendron* gewonnen war, geben Roure-Bertrand Fils[6]) folgende Konstanten an: $d_{15°}$ 0,9198, α_D — 2° 36′, lösl. in 1,8 Vol. 70 %igen und in 0,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthielt 40,5 % Cineol (Resorcinmethode).

Ein Öl aus getrockneten Blättern von der Sundainsel Timor, das in Buitenzorg destilliert worden war und im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht wurde, verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9233, α_D — 0° 35′, $n_{D20°}$ 1,46797, Cineolgehalt (Resorcinmethode) etwa 63 %, lösl. in 0,8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Der Geruch ließ sehr zu wünschen übrig.

Cajeputöl ist an Stelle von Nelkenöl zur Aufhellung von mikroskopischen Präparaten empfohlen worden; es soll schneller in die Schnittfläche eintreten und später von dem Canadabalsam leichter aufgenommen werden[7]).

Zusammensetzung. Die ersten chemischen Untersuchungen beschäftigten sich ausschließlich mit dem Hauptbestandteil des Cajeputöls, dessen elementare Zusammensetzung, $C_{10}H_{18}O$, schon

[1]) A. G. Vorderman, Rev. intern. falsific. **12** (1899), 146; Chem. Zentralbl. **1899**, II. 970.

[2]) J. C. Umney, Chemist and Druggist **63** (1903), 725.

[3]) E. J. Parry, ebenda 783.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 11.

[5]) Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging, Koloniaal Instituut Nr. 25, **1926**.

[6]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 9.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 7.

von R. Blanchet[1]) im Jahre 1833 richtig erkannt wurde. Die Identität dieses von M. Schmidt[2]) „Cajeputenhydrat", von J. H. Gladstone[3]), sowie von C. R. A. Wright und Lambert[4]) „Cajeputol" genannten Körpers mit Cineol wurde von O. Wallach[5]) durch die Darstellung der Halogen- und Halogenwasserstoffverbindungen dargetan. Einen weitern Beweis dafür brachten O. Wallach und E. Gildemeister[6]) durch die Oxydation der entsprechenden Fraktion zu der bei 195 bis 197° schmelzenden Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$.

Ein andrer wichtiger, in Bezug auf seine Menge die zweite Stelle einnehmender Bestandteil des Cajeputöls ist das von R. Voiry[7]) aufgefundene feste, inaktive α-Terpineol[8]) vom Smp. 35°, das sowohl frei als auch in Form seines Essigsäureesters zugegen ist.

Von anderen Säuren wies M. Duyster[9]) Propion- und Baldriansäure auf mikrochemischem Wege nach.

Über weitere Bestandteile berichtet D. B. Spoelstra[10]), der ein Öl von folgenden Eigenschaften untersuchte: $d_{15°}$ 0,9219, $[\alpha]_D - 2,8°$, $n_{D20°}$ 1,4649, S. Z. 1,3, E. Z. 8,0, E. Z. nach Actlg. 32,8, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, Cineolgehalt 67 %. Er fand l-α-Pinen, l-Limonen, Dipenten, l-α-Terpineol, ein Gemisch von viel bi- mit wenig monocyclischen Kohlenwasserstoffen (bei Dehydrierung mit Schwefel Cadalin gebend) und wenig Azulen. Aus dem Sesquiterpenalkohol-Gemenge vom Sdp. 160 bis 165° (20 mm) entstand beim Kochen mit 85 %iger Ameisensäure ein Kohlenwasserstoffgemisch $C_{15}H_{24}$, das sich aus gleichen Teilen mono- und bicyclischer Kohlenwasserstoffe zusammensetzte und beim Behandeln mit Schwefel Cadalin lieferte.

---

1) Liebigs Annalen **7** (1833), 161.

2) Journ. chem. Soc. **14** (1862), 63. — Journ. f. prakt. Chem. **82** (1861), 189.

3) Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1 ff. — Pharmaceutical Journ. III. **2** (1872), 746. — Jahresber. d. Chem. **1872**, 815.

4) Berl. Berichte **7** (1874), 598. — Pharmaceutical Journ. III. **5** (1874), 234.

5) Liebigs Annalen **225** (1884), 315.

6) Ebenda **246** (1888), 276.

7) Compt. rend. **106** (1888), 1538. — Bull. Soc. chim. II. **50** (1888), 108. — Journ. de Pharm. V. **18** (1888), 149.

8) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 7.

9) Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indië **2** (1925), 327; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 10.

10) Recueil trav. chim. des P.-B. **48** (1929), 372; Chem. Zentralbl. **1929**, I. 3044.

Im Vorlauf finden sich verschiedene Aldehyde, und zwar erhielt Voiry durch Abscheiden mit Natriumbisulfit eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Valeraldehyds. Der zweite, nach Bittermandelöl riechende Aldehyd ist Benzaldehyd (Phenylhydrazon[1]), Smp. 156°).

920. Öl von Melaleuca leucadendron var. lancifolia.

Von der über Australien und das ganze malaiische Gebiet weitverbreiteten Stammpflanze des Cajeputöls, *Melaleuca leucadendron* L., kommen nach R. C. Cowley[2]) in Queensland 7 Varietäten vor. Eine Varietät, *M. l.* var. *lancifolia,* ein im Brisbane-Distrikt unter dem Namen „Tea-tree"[3]) bekannter, etwa 20 Fuß hoher Baum mit ungefähr 8 cm langen Blättern, liefert in schlechter Ausbeute (wieviel gibt der Autor nicht an) ein ätherisches Öl von folgenden Eigenschaften: d 0,922, α —3°, n 1,4623. Das farblose Öl hatte einen deutlichen Cajeputgeruch und enthielt 45 % Cineol.

Ein früher von Schimmel & Co.[4]) untersuchtes Öl bestand größtenteils aus Cineol. d_{15° 0,955; α_D —3° 38'.

921. Öle von Varietäten von Melaleuca leucadendron.

Zwei in Amani hergestellte Destillate aus den Blättern der breitblättrigen und der schmalblättrigen Varietät von *Melaleuca leucadendron* waren ganz anders beschaffen als das Cajeputöl, was sowohl aus den Konstanten als auch vor allem aus dem Geruch hervorging. Beide Öle sind von Schimmel & Co.[5]) untersucht worden.

1. Öl der breitblättrigen Varietät. d_{15° 1,0019; α_D —3° 44'; n_{D20° 1,52500; S. Z. 0,4; E. Z. 7,6; E. Z. nach Actlg. 15,2; löslich in 0,6 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Während beim eigentlichen Cajeputöl Cineol als Hauptbestandteil bestimmend für den Geruch ist, fehlt diese Verbindung

[1]) Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indië 2 (1925), 327; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 10.

[2]) Chemist and Druggist **76** (1910), 832.

[3]) Die Melaleucen werden nach Baker u. Smith ganz allgemein als „Tea-trees" bezeichnet.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 45.

[5]) Ebenda April **1915**, 55.

in dem Öl der breitblättrigen Varietät gänzlich und kommt in dem der schmalblättrigen Varietät höchstens in untergeordneter Menge vor. Bei der weiteren Untersuchung zeigte sich, daß das Öl der breitblättrigen Varietät zu etwa 78 % aus Methyleugenol (Veratrumsäure, Smp. 179,5°) besteht, d. h. aus einem Körper, der im eigentlichen Cajeputöl überhaupt nicht vorhanden ist. Nach dem basilicumartigen Geruch dieses Öls zu urteilen, sollte man darin auch Methylchavicol vermuten, doch fiel die Prüfung hierauf negativ aus.

2. Öl der schmalblättrigen Varietät. $d_{15°}$ 0,9056; α_D —0° 22′; $n_{D20°}$ 1,47936; S. Z. 0,7; E. Z. 11,8; E. Z. nach Actlg. 84,8; löslich in 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Die Zusammensetzung dieses Öls ist unbekannt.

922. Niaouliöl.

Herkunft, Gewinnung und Handel. Der Niaoulibaum, *Melaleuca viridiflora* de Brongn. et Gris., ist der Charakterbaum ungeheurer Strecken Neu-Kaledoniens. Der lichte Niaouliwald zieht sich zwischen Weideland und Urwald bis über 300 m Höhe hinauf. Das Öl wird aus den Blättern, die in frischem Zustand eine Ausbeute von 2,5 % geben, in verschiedenen Betrieben gewonnen, besonders in der Nachbarschaft von Gomen, woher es die in Frankreich gebräuchliche Bezeichnung „Gomenol“ [1]) erhalten hat.

Vor dem Kriege wurden nennenswerte Mengen Niaouliöl nur in Neu-Kaledonien gewonnen. Nach dem Kriege hat sich diese Industrie nicht allein dort, sondern auch in Französisch-Indochina weiter entwickelt. Die Produktionsmengen beider Länder sollen jetzt nahezu die gleichen sein [2]).

Nach dem Handelsbericht von Neu-Kaledonien und den Neuen Hebriden [3]) wurden aus Neu-Kaledonien in den letzten Jahren folgende Mengen Niaouliöl ausgeführt:

Jahr	Menge	Jahr	Menge
1916 . . .	14499 kg	1922 . . .	1738 kg
1917 . . .	5517 „	1923 . . .	2529 „
1918 . . .	4376 „	1924 . . .	5739 „
1919 . . .	2258 „	1925 . . .	10461 „
1920 . . .	5343 „	1926 . . .	11205 „
1921 . . .	7929 „	1927 . . .	4202 „

[1]) Bullet. Gén. de Thérap. **136**, 1; Pharmaceutical Journ. **61** (1898), 241.
[2]) Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 512.
[3]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **7** (1925), 112.

Eigenschaften. Niaouliöl ist in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung dem Cajeputöl außerordentlich ähnlich. $d_{15°}$ 0,910 bis 0,929; α_D schwach rechts oder (meist) links, $+0°42'$ bis $-3°34'$; $n_{D20°}$ 1,465 bis 1,472; S. Z. bis 2; E. Z. 2 bis 9; löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Von 70 %igem Alkohol sind 4 bis 25 Vol. zur klaren Lösung erforderlich. Cineolgehalt 50 bis 60 %.

Bei terpen- und sesquiterpenfreien Ölen wurde festgestellt: $d_{15°}$ 0,935 bis 0,940, α_D schwach links, löslich bei 20° in 2 bis 3 Vol. 70 %igen und 7 bis 10 Vol. 60 %igen Alkohols, S. Z. 0, E. Z. etwa 20; das terpen- und sesquiterpenfreie Öl ist ungefähr zweimal ausgiebiger als das natürliche[1]).

Zusammensetzung[2]). Die Stelle des l-α-Pinens im Cajeputöl vertritt beim Niaouliöl das d-α-Pinen, aus dem ein rechtsdrehendes, festes Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ erhalten wurde. Den Hauptbestandteil bildet Cineol, das von einem linksdrehenden Körper vom gleichen Siedepunkt (l-Limonen?) begleitet wird. Etwa 30 % machen kristallisiertes α-Terpineol (Smp. 35°) und dessen Valeriansäureester aus; außerdem sind Spuren von Essigsäure- und Buttersäureestern anwesend. Mit Bisulfit schüttelte Bertrand zwei Aldehyde aus dem Öl aus, von denen der eine nach Valeraldehyd roch, der andre den Geruch des Bittermandelöls besaß und bei 180° siedete (Benzaldehyd?). Der unangenehme Geruch des rohen Öls wird durch schwefelhaltige Substanzen verursacht.

Anwendung. Nach G. Gatti und R. Cajola[3]) verwendet man „Gomenol" in der Medizin innerlich (per os und auch, in fettem Öl gelöst, in Form von intramuskulären Injektionen) und äußerlich als Einreibung gegen Husten, Lungentuberkulose, Rheumatismus, neuralgische Erkrankungen und bei Blasenentzündung.

---

[1]) Th. Klopfer, Bericht der Schimmel & Co. A.-G. Jubiläums-Ausgabe **1929**, 174.

[2]) G. Bertrand, Bull. Soc. chim. III. **9** (1893), 432; Compt. rend. **116** (1893), 1070. — R. Voiry, Contribution à l'étude chimique des huiles essentielles de quelques Myrtacées. Thèse de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris 1888.

[3]) Profumi italici **4** (1926), 94.

923. Öl von Melaleuca acuminata.

Die Blätter von *Melaleuca acuminata* F. v. Müll. liefern ein farbloses Öl von schwach an Wacholderbeeren erinnerndem Geruch. d 0,892; α_D —15° 20′. Es enthält viel Cineol[1]).

Ein von H. G. Smith[2]) untersuchtes Öl hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,8935, α — 12,8°, n_{D20° 1,4690, S. Z. 1,1; V. Z. 4,5, V. Z. nach Actlg. 21,2, Cineolgehalt 43,7 %. 30 % des Öls destillierten zwischen 165 und 170° und 62 % zwischen 170 und 190° über. Nach Abscheidung des Cineols als Phosphorsäure-Verbindung gingen 80 % des übrig bleibenden Öls zwischen 166 und 172° über. Der Hauptbestandteil dieser Fraktion war l-Phellandren, dessen Nachweis durch H. G. Smith, P. G. Carter und J. Read[3]) mit Natriumnitrit und Eisessig[4]) geführt wurde. Sie gewannen das α-Nitrit des l-α-Phellandrens (Smp. 120 bis 121°) und das β-Nitrit des l-α-Phellandrens (Smp. 105 bis 106°; $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 160,5°). Getrennt wurden die beiden Nitrite durch Schwefelkohlenstoff, worin die β-Verbindung schwer löslich ist. Die beiden Nitrite zeichneten sich, gelöst in Chloroform, Benzol oder Aceton, durch die schon früher festgestellte große Mutarotation aus. Nach den von Wallach gegebenen Vorschriften stellten die Autoren aus den beiden Nitriten Nitro-α-Phellandren (Sdp. 132 bis 136° [13 mm]) und Carvotanaceton (Semicarbazon, Smp. 173 bis 174°) dar.

924. Öl von Melaleuca bracteata.

Das von R. T. Baker und H. G. Smith[5]) aus Blättern und Zweigspitzen der *Melaleuca bracteata* F. v. Müll. in einer Ausbeute von 0,643 bis 0,964 % gewonnene Öl zeigte die Konstanten: d_{18° 1,032 bis d_{19° 1,0358, α_D —1,4 bis — 3,1°, n_{D20° 1,5325 bis 1,535, S. Z. 0,7 bis 1,26, V. Z. 5,3 bis 20,8, E. Z. des verseiften Öls nach

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 44.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 56 (1922), 159. Nach Journ. chem. Soc. 124 (1923), I. 350.

[3]) Journ. chem. Soc. 125 (1924), 930.

[4]) Vgl. das aus dem Öl von *Eucalyptus dives* (S. 406) gewonnene Phellandren.

[5]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 44 (1911), 601; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 88.

Actlg. 24,57, löslich in 0,7 bis 0,8 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthält 0,36 % Eugenol (Smp. der Benzoylverbindung 68 bis 69°), 0,33 % freie Zimtsäure sowie gebundene Zimtsäure (Smp. 133°), Spuren Zimtaldehyd, wenig l-Phellandren (Smp. des Nitrits 120°), Cinnamylcinnamat (?) und 70 % Methyleugenol (nach Zeisel bestimmt), das durch die Darstellung des Bromids vom Smp. 77 bis 78° und durch Oxydation zu Veratrumsäure vom Smp. 178 bis 179° charakterisiert wurde.

Eine von Schimmel & Co. untersuchte Probe war von gelblicher Farbe und hatte einen angenehmen, etwas an Champacaöl erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 1,0422; α_D − 1°10′; $n_{D20°}$ 1,53428; S. Z. 0,4; E. Z. 20,8; E. Z. nach Actlg. 31,0; löslich in 1,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

925. Öl von Melaleuca decussata.

Zweige und Blätter von *Melaleuca decussata* R. Br. geben bei der Destillation 0,037 % Öl. d 0,938; Sdp. 185 bis 209°. Geruch und Geschmack sind denen des Cajeputöls sehr ähnlich[1]).

926. Öl von Melaleuca ericifolia.

Die Blätter von *Melaleuca ericifolia* Sm. liefern 0,033 % Öl, das ebenfalls dem Cajeputöl ähnlich ist. d 0,899 bis 0,902. Es siedet zwischen 149 und 184°[1]), ist rechtsdrehend[2]) und enthält Cineol.

Ein von R. T. Baker und H. G. Smith[3]) untersuchtes Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8935, α_D +13,3°, $n_{D20°}$ 1,4705. 52 % des Öls destillierten zwischen 168 und 190° über und bestanden in der Hauptsache aus d-Pinen, d-Limonen, Dipenten, etwas Cineol und Terpineol. 26 % zwischen 190 und 215° übergehende Teile enthielten reichlich Terpineol, während der Rest (15 %) in der Hauptsache aus einem Sesquiterpen bestand. Der Cineolgehalt des Gesamtöls betrug weniger als 10 %.

---

[1]) J. H. Maiden, The useful native plants of Australia. London und Sydney 1889. S. 275.

[2]) J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872), 1 ff.; Pharmaceutical Journ. III. 2 (1872), 746; Jahresber. d. Chem. 1872, 815.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 56 (1922), 115. Nach Journ. chem. Soc. 124 (1923), I. 350.

927. Öl von Melaleuca alternifolia.

Aus den Blättern und kleinen Zweigen von *Melaleuca alternifolia* Cheel, einem in Copmanhurst bei Grafton am Clarence in Neusüdwales wachsenden, *Melaleuca linariifolia* ähnelnden Baum, gewann A. R. Penfold[1]) durch Wasserdampfdestillation etwa 1,8 % hellgelbe, angenehm terpenartig und nach Muskatnuß riechende Öle mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,8958 und 0,8961, α + 6,8 und + 7,4°, n_{D20° 1,4790 und 1,4782, löslich in 0,8 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 7,35 und 3,67, E. Z. nach Actlg. 83,64 und 79,36.

Das Öl enthielt dieselben Bestandteile[2]) wie das Öl von *Melaleuca linariifolia,* und zwar d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 91°, nach wiederholtem Umkristallisieren 109°; Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°), α- und γ-Terpinen, Cymol, 6 bis 8 % Cineol (Resorcinmethode), Δ^1-Terpinenol-4, Sesquiterpene, vor allem Cadinen, mit dem entsprechenden Sesquiterpenalkohol und ein Phenol, das mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine bräunlichgrüne Färbung gab.

928. Öl von Melaleuca nodosa.

Baker und Smith[3]) erhielten aus den um Mitte Juni gesammelten Blättern und Zweigspitzen von *Melaleuca nodosa* Sm. 0,664 % ätherisches Öl. Das Rohöl war hellgelb und besaß einen terpentinartigen Geruch, der durch kleine Mengen Aldehyd (Butyl- oder Valeraldehyd?) etwas verdeckt wurde. Die Konstanten des Rohöls waren folgende: d_{15° 0,8984, α_D + 11,6°, n_{D18° 1,4689, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 7,24; 33 % Cineol, nach der Phosphorsäuremethode bestimmt. Bei der Rektifikation gingen 92 % unter 183° über; das Öl enthält nur wenig hochsiedende Bestandteile, unter denen ein Sesquiterpen ist; Phellandren konnten die Verfasser in dem Öle nicht nachweisen. Es besteht hauptsächlich aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid) und Cineol, weshalb sein Handelswert nur gering ist.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **40** (1906), 65.

[2]) Über den Nachweis dieser Verbindungen siehe Öl von *Melaleuca linariifolia,* S. 442.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **41** (1907), 207; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 22.

929. Öl von Melaleuca pauciflora.

Baker und Smith[1]) verarbeiteten von der Küste in Neusüdwales stammende Blätter und Zweigspitzen von *Melaleuca pauciflora* Turcz. und gewannen 0,3 % Öl, das von dunkelbernsteingelber Farbe und etwas dickflüssig war. Es hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9302, $\alpha_D + 3{,}3°$, $n_{D24°}$ 1,4921, V. Z. 8,25, kaum löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt 8,7 % Cineol (nach der Resorcinmethode ermittelt). Eine andere Portion Öl zeigte: $d_{15°}$ 0,9552, $n_{D24°}$ 1,4923; Pinen wurde nicht gefunden, wahrscheinlich enthält es Limonen oder Dipenten. Möglicherweise kommen in dem Öl Terpinylacetat sowie etwa 5 % freies Terpineol vor. Nicht weniger als 67 % des Öls gingen von 260 bis 270° über. Der Hauptbestandteil scheint demnach ein Sesquiterpen zu sein. Das zwischen 260 und 270° siedende Produkt hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9364, $\alpha_D + 8{,}5°$, $n_{D21°}$ 1,5004. Es gibt charakteristische Farbreaktionen mit Eisessig und Schwefelsäure (Rotfärbung), mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Grünfärbung) und mit Bromdämpfen (Blaufärbung), beim Stehen geht letztere Farbe über Violett in Grün über. Es scheint, daß dieses Sesquiterpen in den hochsiedenden Anteilen von vielen Melaleucaölen vorkommt.

930. Öl von Melaleuca squarrosa.

Die Blätter von *Melaleuca squarrosa* Sm. geben 0,002 % Öl von grüner Farbe und unangenehmem Geschmack[2]).

931. Öl von Melaleuca genistifolia.

Nach einer alten Angabe von Bosisto enthält *Melaleuca genistifolia* Sm. 0,07 % Öl. Baker und Smith[3]) erhielten aus den Blättern und Zweigspitzen, die an der Küste von Neusüdwales gesammelt waren, 0,526 % Öl, das von hellgelber Farbe war und deutlich nach Terpentinöl roch. Es zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8807, $\alpha_D + 32{,}7°$, $n_{D22°}$ 1,4702, V. Z. 6,8, unlöslich

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 312; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 84.

[2]) Maiden, *loc. cit.* S. 279.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 365.

in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. In einer Fraktion vom Sdp. 154 bis 158° wurde d-α-Pinen nachgewiesen (Nitrosochlorid, Smp. 104°); ein Anteil vom Sdp. 162 bis 183° enthielt Cineol (2 %, berechnet auf das ursprüngliche Öl; Resorcinmethode). In den höchstsiedenden Fraktionen kommt ein Sesquiterpen vor. Das Pinen ist zu 80 bis 90 % im Öl vorhanden.

932. Öl von Melaleuca gibbosa.

Das von Baker und Smith[1]) zur Destillation verwandte Material bestand aus Blättern und Zweigspitzen von *Melaleuca gibbosa* Labill., die in Tasmanien gesammelt waren. Die Ölausbeute betrug 0,158 %, das Rohöl war dunkelgelb und roch nach Cineol und Pinen: $d_{15°}$ 0,9138, α_D + 4,5°, $n_{D20°}$ 1,4703, V. Z. 9,9, unlöslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. 61,5 % des Öls bestanden aus Cineol (nach der Resorcinmethode bestimmt). Ein wichtiger Bestandteil ist ferner d-α-Pinen (Smp. des Nitrosochlorids 104°), während die hochsiedenden Anteile ein Sesquiterpen und vielleicht auch Terpinylacetat enthalten.

933. Öl von Melaleuca linariifolia.

Baker und Smith[2]) stellten bei im September destillierten Blättern und Zweigspitzen von *Melaleuca linariifolia* Sm. eine Ausbeute von 1,214 % Öl fest. Das Rohöl war blaßgelb und von terpentinartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,9129; α_D + 2,5°; $n_{D22°}$ 1,4741; V. Z. 6,4; E. Z. nach Actlg. 40,3; unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei 10 Vol. leichte Trübung.

Schimmel & Co.[3]) untersuchten ein farbloses Destillat von eigenartig aromatischem Geruch; $d_{15°}$ 0,9109; α_D + 3°; löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr als 3 Vol. Opalescenz; es enthielt beträchtliche Mengen Cineol, außerdem konnte dem Öl mit Bisulfit ein Aldehyd entzogen werden, der wahrscheinlich mit

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **45** (1911), 369.

[2]) Ebenda **40** (1906), 65. — Ältere Literatur über dieses Öl: Gladstone, Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1; Pharmaceutical Journ. III. **2** (1872), 746; Jahresber. d. Chem. **1872**, 815. — Maiden, *loc. cit.* 279.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 13.

Citronellal identisch ist; die zur Verfügung stehende Ölmenge war für einen chemischen Nachweis zu klein.

In Cabramatta und Peakhurst bei Sydney gesammelte Blätter und Zweige gaben nach A. R. Penfold[1]) bei der Wasserdampfdestillation 1,5 bis 2,05 % hellgelbes, angenehm nach Terpenen und Muskat riechendes Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8927 bis 0,8992, α + 3,3 bis + 6,8°, $n_{D20°}$ 1,4752 bis 1,4780, löslich in 0,8 Vol. 80 %igen und (in einem Falle) in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 1,3 bis 2,67, V. Z. nach Actlg. 58,23 bis 82,1.

In dem Öle wurden nachgewiesen: α- und γ-Terpinen (Oxydation zu α, α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, Smp. 189 bis 190°, bzw. zum Erythrit, Smp. 237 bis 238°), Cymol (Oxydation zu p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 157 bis 158°), Sabinen? (Dihydrochlorid, Smp. 52°, kann auch aus Terpinen entstanden sein; bei der Oxydation des vermutlichen Sabinens wurde keine Sabinensäure erhalten), 16 bis 20 % Cineol (Resorcinmethode; Jodolverbindung, Smp. 112 bis 113°), Δ^1-Terpinenol-4 (Nitrosochlorid, Smp. 115 bis 116°; Naphthylurethan, Smp. 104 bis 105°; Oxydation zu 1, 2, 4-Trioxyterpan, Smp. 113 bis 115°), Sesquiterpene, vor allem Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 118 bis 119°) und der entsprechende Sesquiterpenalkohol und ein Phenol. α-Pinen, das nur durch die physikalischen Konstanten und nicht ganz exakt durch das nicht reine Nitrosochlorid (Smp. 86 bis 87°) nachgewiesen werden konnte, ist nach Penfolds Ansicht zweifellos auch zugegen.

934. Öl von Melaleuca trichostachya.

Das Öl von *Melaleuca trichostachya* Lindl.[2]) ist von Baker und Smith[3]) in einer Ausbeute von 1,25 bis 2,58 % aus den trockenen Blättern gewonnen worden und hat die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9144 bis 0,9153, α_D + 2,3 bis + 3,1°, $n_{D20°}$ 1,4636 bis 1,4655, V. Z. 2,1 bis 2,8, E. Z. nach Actlg. 13,9, lösl. in 1,3 Vol. 70 %igen Alkohols. Außer etwa 80 % Cineol (nach der Resorcinmethode

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 59 (1926), 306.

[2]) Nach Baker u. Smith sind *Melaleuca trichostachya* und *M. linariifolia* keine Synonyma, wie es der Index Kewensis angibt, sondern gute Arten.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 44 (1910), 592; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 88.

bestimmt) enthält das Öl vielleicht Pinen. Von Estern wurde Terpinylacetat nachgewiesen. Das Terpineol wurde durch die Reaktion mit Jodwasserstoffsäure (Bildung von Dipentendihydrojodid vom Smp. 77°) gekennzeichnet. Außerdem finden sich in dem Öl Spuren Phenole und niedrigsiedender Aldehyde sowie ein Sesquiterpen (?) von der Dichte 0,934; n_D 1,4985.

935. Öl von Melaleuca thymifolia.

Melaleuca thymifolia Sm. heißt in Australien „Thyme-leaved tea tree". Im Monat April destillierte Blätter gaben nach Baker und Smith[1]) 2,28 % ätherisches Öl, das von schwach gelber Farbe war und sich ganz wie ein gutes, cineolreiches Eucalyptusöl verhielt, nur daß es wesentlich schlechter löslich war. $d_{15°}$ 0,9134; $\alpha_{D23°}$ + 2,1°; $n_{D23°}$ 1,4665; V. Z. 3,1; E. Z. nach Actlg. 33,6; das Öl ist unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löst sich aber schon in 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols, doch tritt bei weiterem Alkoholzusatz alsbald Trübung ein; gegenüber 90 %igem Alkohol verhält es sich ähnlich.

Das Öl siedet größtenteils (86 %) zwischen 172 und 183°. Der nach der Phosphorsäuremethode ermittelte Cineolgehalt betrug 53 %; außerdem waren ganz geringe Mengen von Aldehyden zugegen, während Pinen und Phellandren nicht nachgewiesen werden konnten. Der alkoholische Bestandteil des Öls scheint, dem Geruch nach zu urteilen, dem Borneol nahezustehen.

936. Öl von Melaleuca uncinata.

Im Monat März gesammelte Blätter und Zweigspitzen von *Melaleuca uncinata* R. Br. gaben nach Baker und Smith[2]) bei der Destillation 1,246 % eines gelblichen Öls. Das Rohöl verschiedener Destillationen, deren Dauer durchschnittlich 4 bis 5 Stunden betrug, hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9259, α_D + 7,2°, $n_{D15°}$ 1,4788, V. Z. 3,05, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Bei der fraktionierten Destillation gingen unter 172° nur 4 %

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **40** (1906), 62; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 15.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **41** (1907), 196; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 21.

über, von 172 bis 177° 41,6 %, von 177 bis 195° 24,8 %, von 195 bis 197° 2,6 %, höhersiedend waren 27 %; dieser Rückstand erstarrte nach einigen Tagen zu einer dicken Masse. Das Öl enthält viel Cineol, etwas d-α-Pinen (Nitrosochlorid), ein Sesquiterpen und einen kristallisierenden Alkohol „Uncineol" von der angeblichen Formel $C_{10}H_{18}O$ (siehe weiter unten).

Vier Öle aus den Blättern und Zweigen von *Melaleuca uncinata* hatten nach A. R. Penfold[1]) folgende Konstanten: d 0,927 bis 0,934, α + 4,45° bis + 9,5°, n 1,4689 bis 1,4762, E. Z. 2,0 bis 24,2, E. Z. nach Actlg. 56,1 bis 108,5, Cineolgehalt 40 bis 59 %. Aus der bei 275 bis 286° siedenden Fraktion der gemischten Öle isolierte Penfold das sogenannte Uncineol. Penfold konnte diesen Alkohol in größerer Reinheit (Smp. 81 bis 82°; α_D + 33,8°) darstellen und nachweisen, daß Uncineol mit Eudesmol $C_{15}H_{26}O$ identisch ist[2]). Beim Erhitzen mit trockenem Chlorwasserstoff gab der Alkohol Eudesmenhydrochlorid (Smp. 75 bis 76°).

Ein früher von Schimmel & Co.[3]) beschriebenes Öl ($d_{15°}$ 0,925; α_D + 1° 40′) enthielt als Hauptbestandteil Cineol.

937. Öl von Melaleuca Wilsonii.

Die Blätter von *Melaleuca Wilsonii* F. v. Müll. geben 0,024 % eines dem Cajeputöl ähnlichen Öls vom spez. Gewicht 0,925[4]).

938. Öl von Melaleuca Deanei.

Aus den Blättern von *Melaleuca Deanei* F. v. Müll. gewannen R. T. Baker und H. G. Smith[5]) 0,7 % eines ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8888, α_D + 22,7°, $n_{D20°}$ 1,4646. Das Öl enthielt reichlich d-Pinen, etwa 15 % Cineol und 4 % eines hochsiedenden Alkohols, wahrscheinlich Terpineol.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **59** (1925), 124. Nach Chemist and Druggist **104** (1926), 97.

[2]) Die Angabe über Uncineol in Bd. I, S. 445 ist daher zu streichen.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 44.

[4]) Maiden, *loc. cit.* S. 280.

[5]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **56** (1922), 115. Nach Journ. chem. Soc. **124** (1923), I. 350.

939. Öl von Melaleuca erubescens.

Melaleuca erubescens Otto, ein kleiner heidekrautartiger Strauch mit kleinen grünen Blättern und purpurroten Blüten, ist vor allem in Neusüdwales weit verbreitet. A. R. Penfold[1]) gewann aus den bei Guildford nahe Sydney und Gwabegar (Neusüdwales) gesammelten Blättern und kleinen Zweigen dieser Myrtacee in einer Ausbeute von 0,33 bis 0,62 % hellgelbe, angenehm nach Cineol riechende Öle mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9030 bis 0,9103, α — 0,65 bis + 5,25°, löslich in 1,7 und 2 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 1,72 bis 13,46, E. Z. nach Actlg. 30,36 bis 52,94, Cineolgehalt 43 bis 56 % (Phosphorsäuremethode).

In dem Öl wurden noch folgende Bestandteile nachgewiesen: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 109°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°) mit einer kleinen Menge Limonen, α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 112 bis 113°), ein Sesquiterpen (Farbreaktion mit Bromdampf und Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid), eine kleine Menge eines Phenols (Braunfärbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung).

940. Öl von Melaleuca hypericifolia.

Melaleuca hypericifolia Sm., ein großer buschiger Strauch mit schönem Blattwerk und prachtvollen, karmoisinroten Blüten, kommt nach Aussagen der Botaniker in dem sandigen Boden an der Ostküste Australiens und besonders an der Südküste von Neusüdwales vor. Nach A. R. Penfold[2]) gedeiht die Myrtacee in besonders üppigen Formen in den Klippen und Klüften der Gebirge von Neusüdwales. Penfold gewann aus den in verschiedenen Distrikten von Neusüdwales gesammelten Blättern und Zweigen der Pflanze durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 0,13 bis 0,16 % hell- bis dunkelgelbe, nach Cineol riechende ätherische Öle. Sie hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9161 bis 0,9239, α + 1,5 bis + 2,5°, $n_{D20°}$ 1,4592 bis 1,4650, löslich in 1 bis 1,1 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 6,46 bis 8,92, E. Z. nach Actlg. 18,2 bis 23,05, Cineolgehalt 64 bis 86 % (Phosphorsäuremethode).

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 58 (1924), 182.

[2]) Ebenda 185.

Außerdem waren in dem Öl enthalten: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 109°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 122 bis 123°) mit einer kleinen Menge Limonen, ein Sesquiterpen (Farbreaktion mit Bromdampf und Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid), etwa 0,1 % eines Phenols (Braunfärbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung) und eine kleine Menge eines bei 60° schmelzenden Paraffins.

Das Öl war schon früher im Biologisch-Landwirtschaftlichen Institut Amani (Deutsch-Ostafrika) hergestellt und von Schimmel & Co.[1]) untersucht worden. Von blaßgrüner Farbe, zeigte es in Geruch und Konstanten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Öl von *Eucalyptus globulus*; $d_{15°}$ 0,9145; $\alpha_D + 0° 18'$; $n_{D20°}$ 1,46271; löslich in 2,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Der Eucalyptolgehalt (Resorcinmethode, als feste Resorcinverbindung abgeschieden) betrug 72 %.

941. Öl von Baeckea Gunniana.

Aus den Blättern von *Baeckea Gunniana* Schau., einer am Mount Kosciusko, Neusüdwales, vorkommenden Myrtacee, erhielt H. G. Smith[2]) durch Dampfdestillation 0,214 % eines unangenehm riechenden ätherischen Öls mit den Konstanten: d 0,9172, $[\alpha]_D + 8,4°$, $n_{D19°}$ 1,4856. Das Öl enthielt fast 50 % d-Pinen, 9 % Cineol und ein Sesquiterpen.

942. Öl von Baeckea Gunniana var. latifolia.

Das in einer Ausbeute von 0,3 bis 0,7 % erhaltene Öl[3]) der Blätter und Zweigenden von *Baeckea Gunniana* var. *latifolia* F. v. M. erstarrt wegen seines hohen Eudesmolgehalts in einigen Stunden zu einer butterartigen Masse. Smp. 43°; $d_{15°}^{18°}$ 0,9679; $[\alpha]_D + 15,6°$; $n_{D20°}$ 1,5059; E. Z. 15,73; E. Z. nach Actlg. 139,77; löslich in 70 %igem Alkohol.

Die flüchtigeren Anteile des Öls bestehen aus β-Pinen und einem Sesquiterpen, wahrscheinlich Eudesmen, die schwerer flüchtigen aus Eudesmol (60 % des ursprünglichen Öls; Dihydro-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 55.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. N. S. W. **57** (1923), 113.

[3]) Penfold, Journ. and Proceed. Royal Soc. N. S. W. **59** (1926), 351. Nach Chem. Zentralbl. **1927**, II. 754.

chlorid, Smp. 75 bis 76°). Das Öl enthält ferner ein in gelben Nadeln kristallisierendes Stearopten (Smp. 103,5 bis 104°), einen Phenoläther $C_{13}H_{18}O_4$ mit zwei OCH_3-Gruppen[1]). Daneben sind noch ein Eisenchlorid in alkoholischer Lösung rotbraun färbendes Phenol und kleine Mengen eines Valeriansäureesters zugegen, dessen alkoholischer Bestandteil ein Naphthylurethan vom Smp. 115 bis 116° bildete.

943. Öl von Baeckea brevifolia.

Durch Wasserdampfdestillation der Blätter und Zweigspitzen von *Baeckea brevifolia* DC., einer in Faulconbridge (Neusüdwales) vorkommenden Myrtacee, gewann A. R. Penfold[2]) 1,6 und 1,02 % eines bei 20 bis 25° noch festen Rohöls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9110 und 0,9257, $\alpha_{D20°}$ — 3,9° und ?, $n_{D20°}$ 1,4839 und 1,4888, löslich in 0,6 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 3,2 und 5,4, E. Z. nach Actlg. 75 und 109. Das Öl wurde in folgende Fraktionen zerlegt: unter 75° (20 mm) 80 %, 75 bis 120° (10 mm) 5 %, 120 bis 155° (10 mm) 13 %. Die Hauptfraktion bestand zum größten Teil aus α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 115°) und β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 127°), wobei der Anteil des β-Isomeren überwog. Ferner waren in dem Öl enthalten Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°), Eudesmol (Smp. 80,5 bis 81°; Sdp. 155 bis 157° [10 mm]; $[\alpha]_{D20°}$ + 24°; Allophanat, Smp. 174°) und geringe Mengen von Sesquiterpenen und phenolischen Bestandteilen.

944. Öl von Baeckea linifolia var. brevifolia.

Aus den Blättern und Zweigspitzen von *Baeckea linifolia* var. *brevifolia* Mueller[3]), die in Bundanoon, Monga und Wentworth Falls (Neusüdwales) gesammelt worden waren, erhielt A. R. Penfold[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,5 bis 0,82 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8917 bis 0,9035,

---

[1]) Die Gegenwart dieses Phenoläthers haben Penfold und Morrison in den Ölen von *Baeckea crenulata* DC. und *Darwinia grandiflora* festgestellt. Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **56** (1922), 87.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **61** (1927), 285.

[3]) Nach Bentham und E. Cheel wahrscheinlich identisch mit der in Tasmanien vorkommenden *Baeckea leptocaulis*.

[4]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **61** (1927), 290.

α_{D20° + 6,85 bis + 10,85°, n_{D20° 1,4752 bis 1,4791, löslich in 4,6 bis 5 Vol. 8(80?)%igen Alkohols, E. Z. 8,3 bis 21,2, E. Z. nach Actlg. 44,7 bis 60,9. In dem Öl wurden folgende Bestandteile gefunden: in der Hauptsache α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 115°) und β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 127°), ferner 18% Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°), geringe Mengen Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°), ein Sesquiterpen und ein Sesquiterpenalkohol, ein anderer nicht identifizierter Alkohol (Naphthylurethan, Smp. 120°), ein zur Tasmanol-Leptospermolgruppe gehörender phenolischer Bestandteil und gebundene Isobutter- und Isovaleriansäure.

945. Öl von Baeckea frutescens.

Das hellgelbe Öl der Blätter von *Baeckea frutescens* L. besteht zum Teil aus einem Stearopten. d_{27° 0,883[1]).

946. Öl von Darwinia fascicularis.

Darwinia fascicularis Rudge, ein Strauch von 2 bis 5 Fuß Höhe, liefert bei der Destillation 0,3 bis 0,5% eines sehr angenehm riechenden Öls[2]). Das Rohöl ist ziemlich dunkel gefärbt und hat das spezifische Gewicht 0,915 bei 19°. Durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge wurde es so hell, daß der Drehungswinkel bestimmt werden konnte, α_D + 1,2°; löslich war das Öl in 2 Vol. 90%igen Alkohols, jedoch nicht in 70%igem. Schimmel & Co.[3]) ermittelten bei einem Öl folgende Konstanten: d_{15° 0,9232, α_D + 1°10′, n_{D20° 1,47205, E. Z. 179,6 = 62,8% Geranylacetat, E. Z. nach Actlg. 200,6 = 64,9% Alkohol $C_{10}H_{18}O$ im ursprünglichen Öl.

Durch die chemische Untersuchung[2]) wurde gefunden, daß das Öl 57 bis 65% Geranylacetat und etwa 13% eines freien, mit Essigsäureanhydrid leicht zu veresternden Alkohols enthielt, der höchstwahrscheinlich Geraniol ist.

Die entsprechende Fraktion des mit alkoholischem Kali in der Kälte[4]) verseiften Öls gab mit Chlorcalcium eine feste Ver-

[1]) P. van Romburgh, Verslag Plantentuin Buitenzorg **1892**, 57.

[2]) Baker u. Smith, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **33** (1899), 163.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 17.

[4]) Ebenda 16.

bindung, die beim Zersetzen mit Wasser Geraniol lieferte. Bei der Oxydation entstand Citral, das durch die bekannte Citryl-β-naphthocinchoninsäure charakterisiert wurde.

Der saure Bestandteil des Esters ist, wie durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt wurde, in der Hauptsache Essigsäure, der wenig einer höhermolekularen Säure beigemischt ist.

947. Öl von Darwinia taxifolia.

Das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn. ist von Baker und Smith[1]) in einer Ausbeute von 0,313 % erhalten worden. $d_{21°}$ 0,8734; α_D — 6,5°; V. Z. 14,5 bis 16. Abgesehen von etwa 4 %, die niedriger siedeten, ging das Öl bei der Destillation zwischen 165 und 255° über. Die leichteste Fraktion enthielt l-Pinen, das durch seinen Siedepunkt und sein bei 103° schmelzendes Nitrosochlorid erkannt wurde. Cineol und Phellandren waren nicht nachweisbar. Der im Öl enthaltene Alkohol scheint, nach dem Geruch des verseiften Öls zu urteilen, Linalool zu sein. Die Acetylierung gab Werte, aus denen sich ein Gehalt von 7,9 % eines Alkohols der Formel $C_{10}H_{18}O$ berechnete.

948. Öl von Darwinia grandiflora.

R. T. Baker und H. G. Smith[2]) haben aus den Blättern der von ihnen als gute Art, von Bentham aber als Varietät von *Darwinia taxifolia* betrachteten *D. grandiflora* aus Neusüdwales in einer Ausbeute von 0,12 % ein rotes flüchtiges Öl gewonnen. Es hat die Eigenschaften: d 0,915, α_D + 23,1°, n_D 1,4773, E. Z. 100,4, kaum löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthält Geranylacetat und vermutlich auch Geranylbutyrat. 30 % des Öls siedeten von 156 bis 160°, rochen pinenartig und zeigten die Konstanten: $d_{15°}$ 0,872, α_D + 41,6°, n_D 1,4685. Diese Anteile liefern ein Nitrosochlorid vom Smp. 104° und bestehen nach Baker und Smith aus d-α-Pinen.

A. R. Penfold[3]) erhielt bei der Wasserdampfdestillation aus Blättern und Zweigen durchschnittlich 0,35 % eines hellgelben,

[1]) Baker u. Smith, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N.S.W. 33 (1899), 163.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 50 (1917), 181; Perfum. Record 8 (1917), 305, 355.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 57 (1923), 237.

terpenartig riechenden Öls mit den Konstanten: d_{15° 0,9013 bis 0,9165, $\alpha + 18{,}25$ bis $+ 27{,}65^\circ$. In dem Öl wurden folgende Bestandteile nachgewiesen: d-α-Pinen (Pinonsäure, Smp. 70°; Semicarbazon, Smp. 53 bis 54°), ein noch nicht identifiziertes Terpen vom Sdp. 175 bis 177° (Dihydrochlorid, Smp. 53 bis 54°), der Essigester des Alkohols „Darwinol" ($C_{10}H_{18}O$; Sdp. 108 bis 111° [10 mm]; d_{15° 0,9559; $\alpha + 38{,}6^\circ$; Phthalsäureester, Smp. 107 bis 108°; Naphthylurethan, Smp. 86 bis 87°), der auch im Öl von *Leptospermum lanigerum* (s. dieses, S. 425) gefunden worden ist; ein Sesquiterpen (vielleicht Eudesmen), der entsprechende Sesquiterpenalkohol, ein Stearopten (Smp. 103 bis 104°; vermutlich ein Phenoläther $C_{13}H_{18}O_4$ mit 2 Methoxylgruppen[1]) und geringe Mengen von Isovaleraldehyd und Amylalkohol.

Familie: ARALIACEAE.

949. Öl von Aralia nudicaulis.

Das Rhizom der von Canada bis zu den südlichen Vereinigten Staaten Nordamerikas vorkommenden und dort unter dem Namen „Wild sarsaparilla" bekannten *Aralia nudicaulis* L. liefert nach W. C. Alpers[2]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,04 bis 0,12 % ätherisches Öl. Es ist hellgelb und besitzt einen eigentümlichen Geruch, der dem junger Karotten ähnlich ist. Bei der Destillation unter 80 mm Druck geht der größte Teil des Öls zwischen 185 und 195°, unter Atmosphärendruck zwischen 260 und 270° über. Er besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Aralien, das bei 270° siedet und bei 18° das spezifische Gewicht 0,9107 (0,9086 bei 20°) und den Brechungsexponenten $n_D = 1{,}49936$ besitzt; das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde in benzolischer Lösung zu —7 bis —8° ermittelt. Feste Derivate konnten nicht erhalten werden. Das Öl enthält noch einen sauerstoffhaltigen Körper, der seines hohen Siedepunktes wegen wohl in die Klasse der Sesquiterpenalkohole gehört. Die gegen 300° siedenden Anteile des Öls waren blau gefärbt.

[1]) Penfold u. Morrison, ebenda 56 (1922), 87.
[2]) Americ. Journ. Pharm. 71 (1899), 370.

950. Ginsengwurzelöl.

Die in China als Aphrodisiacum geschätzte Ginsengwurzel (*Panax ginseng* C. A. Mey.) enthält nach W. Sakai[1]) in den ätherlöslichen Anteilen als Hauptbestandteil einen terpenartigen, „Panacen" genannten Körper, Sdp. 105 bis 110° (15 mm); d 0,925. Das Panacen besitzt eine schwach narkotische Wirkung auf die zerebralen Zentra, regt die vasomotorischen und respiratorischen Zentra an und erhöht auf diese Weise den Blutdruck und die Atemfrequenz.

951. Öl von Echinopanax horridus.

Nach T. Kariyone und S. Morotomi[2]) enthält die Araliacee *Echinopanax horridus* Decne. et Planch. in der Wurzel 2,4 %, im Stengel 0,8 % eines ätherischen Öls mit den Konstanten: $d_{4°}^{23°}$ 0,9014, $[\alpha]_{D23°}$ + 9,23°, $n_{D23°}$ 1,48789, S. Z. 1,51, V. Z. 10,92, V. Z. nach Actlg. 43,42. Aus dem Öl wurden isoliert 1. ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 135 bis 138° [15 mm]; $d_{4°}^{5°}$ 0,9051; $\alpha_{D5°}$ + 33,50°; $n_{D18°}$ 1,50130; Mol.-Refr. 65,03 [ber. 64,40 für $/_1$]), das die Verfasser Echinopanacen nannten, 2. ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, Echinopanacol genannt, vom Aroma der Pflanze (Sdp. 150 bis 155° [11 mm]; $d_{4°}^{10°}$ 0,9922; $[\alpha]_{D10°}$ + 8,49°; $n_{D18°}$ 1,48568; Mol.-Refr. 69,98 [ber. 69,98 für $/\overline{_2}$]). Der Alkohol lieferte bei der katalytischen Hydrierung ein nicht mehr aromatisch riechendes Tetrahydroderivat (Sdp. 105 bis 110° [5 mm]).

Familie: UMBELLIFERAE.

952. Laretiaharzöl.

Das von der chilenischen Umbellifere *Laretia acaulis* Gill. et Hook. gewonnene Gummiharz riecht wie Galbanum und enthält Umbelliferon und ein bei 160° siedendes Terpen[3]).

---

[1]) Tokyo Igakukai **31** (1917), 1; Chem. Abstracts **12** (1918), 2033. Nach Perfum. Record **10** (1919), 20.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1927**, 95. Nach Chem. Zentralbl. **1927**, II. 2405.

[3]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. II. Aufl. Leipzig 1906, I. S. 358.

953. Öl von Eryngium campestre.

Das in Südfrankreich aus dem frischen Kraut von *Eryngium campestre* L. in einer Ausbeute von 0,088 % gewonnene Öl[1]) ist von schwach gelber Farbe und hat einen angenehmen, unbestimmten, entfernt an Moschuskörneröl erinnernden Geruch; $d_{15°}$ 0,9043; $\alpha_D - 5° 42'$; $n_{D20°}$ 1,48518; E. Z. 10,47; nicht löslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols; löslich in 1 Vol. 90%igen Alkohols und mehr; die verdünnte Lösung opalisiert schwach.

954. Öl von Eryngium foetidum.

Aus der in Java *„Walang doeri"* genannten Umbellifere *Eryngium foetidum* L. hat man in Buitenzorg 0,03 % Öl destilliert von den Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,905, $\alpha_D + 0° 42'$, S. Z. 29,5, V. Z. 65, V. Z. nach Actlg. 327. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge färbt sich das Öl sehr dunkel, so daß die Titration ungenau wird. Aus dem Destillationswasser wurde durch Ausschütteln mit Benzol eine feste Säure (Smp. 165 bis 166°; S. Z. etwa 330) gewonnen[2]).

955. Öl von Lagoecia cuminoides.

E. M. Holmes[3]) berichtet über das Öl von *Lagoecia cuminoides* L., einer im östlichen Teil des Mittelmeergebiets vorkommenden Umbellifere, das Carvacrol enthält. Wie dies nachgewiesen wurde, gibt Holmes nicht an; auch über die Konstanten des Öls macht er keine Angaben.

956. Öl von Myrrhis odorata.

Die in Südeuropa einheimische Umbellifere *Myrrhis odorata* Scop. zeichnet sich durch einen anisartigen Geruch aus. L. van Itallie und A. J. Steenhauer[4]) gewannen durch Wasserdampfdestillation der fast reifen, im botanischen Garten zu Leiden gesammelten Früchte ein stark nach Anis riechendes, süß schmeckendes ätherisches Öl. Die Ausbeute belief sich auf

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 73.

[2]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1911**, 46; **1912**, 57; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 44; April **1914**, 48.

[3]) Perfum. Record **6** (1915), 231.

[4]) Pharm. Weekblad **1926**, 4.

0,5 g aus 300 g Früchten, betrug also 0,167 %. Das Öl erstarrte bei etwa + 18°, hatte den Brechungsindex n 1,5592 und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Anissäure, Smp. 175° [1]), deren Identität auch aus dem mikrochemischen Verhalten der Silber-, Calcium-, Barium- und Strontiumverbindungen festgestellt wurde. Demnach bestand das Öl zum größten Teil aus Anethol. In dem Destillationswasser konnten van Itallie und Steenhauer Aceton (Jodoformreaktion) und Methylalkohol (Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu Formaldehyd) nachweisen. Auch das Krautöl (n 1,5489) enthielt Anethol, doch anscheinend in geringerer Menge als das Samenöl.

957. Kerbelöl.

Bei der Destillation der frischen Früchte des Gartenkerbels, *Anthriscus cerefolium* Hoffm. (*Chaerophyllum sativum* Lam., erhielten E. Charabot und L. Pillet[2]) 0,0118 % eines hellgelben Öls von anisartigem, an Estragon erinnerndem Geruch. Es besteht hauptsächlich aus Methylchavicol. Beim Behandeln des Öls mit alkoholischem Kali entstand Anethol (Smp. 20 bis 21°), das zur Identifizierung durch Oxydation in Anisaldehyd übergeführt wurde.

H. Gutzeit[3]) destillierte unreife Kerbelfrüchte und gewann aus 10 Kilo 27 g Öl. Im Destillationswasser wies er Äthyl- und Methylalkohol nach.

958. Osmorhizaöl.

Die Wurzel der in Nordamerika unter den Namen „Sweet Cicely", „Sweet root" und „Sweet anise" bekannten Umbellifere *Osmorhiza longistylis* DC. riecht deutlich nach Anis und Fenchel[4]). Hierdurch veranlaßt, unterwarf L. Eberhardt[5]) die Wurzel der Destillation und erhielt 0,63 % Öl vom spez. Gewicht 1,0114 bei 10°, das bei 10 bis 12° erstarrte und bei 16° wieder flüssig wurde.

Bei der Destillation begann das Öl bei 189° zu sieden; das Thermometer stieg dann rasch auf 225°; von 225 bis 230° ging

---

[1]) Der Schmelzpunkt der Anissäure liegt bei 184°.
[2]) Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 368.
[3]) Liebigs Annalen **177** (1875), 382.
[4]) H. Green, Americ. Journ. Pharm. **54** (1882), 149.
[5]) Pharm. Rundsch. (New York) **5** (1887), 149.

die Hauptmenge über, während von 230 bis 280° nur ein kleiner Teil destillierte. Die von 226 bis 227° siedende Fraktion bestand, wie aus ihren Eigenschaften hervorging, aus Anethol. Bei der Oxydation wurde Anissäure vom Smp. 184° erhalten.

Die um 250° siedenden Teile gaben mit Brom ein in rhombischen Tafeln kristallisierendes Bromid vom Smp. 139°. Die Natur des dieser Bromverbindung zu Grunde liegenden Körpers wurde nicht ermittelt.

959. Corianderöl.

Oleum Coriandri. — Essence de Coriandre. — Oil of Coriander.

Herkunft und Gewinnung. Corianderöl wird aus den durch Quetschen zwischen Walzen zerkleinerten Früchten[1]) von *Coriandrum sativum* L. destilliert. Für die fabrikmäßige Darstellung kommen eigentlich nur mährischer, thüringischer, russischer[2]) und ungarischer[2]) Coriander, deren Ausbeute 0,8 bis 1,0% beträgt, zur Verwendung. Nur im Notfall wird auf Früchte andrer Herkunft, die aber sämtlich bedeutend ärmer an Öl sind, zurückgegriffen. Von diesen sind zu nennen: Rumänischer (Ausbeute 0,34 bis 0,81), französischer (etwa 0,4%), holländischer (0,6%), italienischer (0,35 bis 0,5%) und cyprischer (0,48%) Coriander. Noch weniger Öl liefern die großkörnigen marokkanischen Früchte, nämlich 0,2 bis 0,3%, während die ostindischen mit nur 0,15 bis 0,25% die niedrigste Ausbeute geben. Über das Verhältnis zwischen Körnergröße und Ölgehalt s. S. 460.

Die ausdestillierten und getrockneten Früchte dienen als Viehfutter. Sie enthalten 11 bis 17% Proteïn und 11 bis 21% Fett[3]).

Eigenschaften. Corianderöl ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Coriandergeruch und aromatischem, mildem Geschmack. d_{15° 0,870 bis 0,885, gewöhnlich

---

[1]) Die Früchte der Umbelliferen werden vielfach, wenn auch nicht ganz richtig, als Samen bezeichnet.

[2]) Über die Produktion von Coriander in Rußland und Ungarn siehe Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 133 u. 104.

[3]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 42 (1893), 60. — Rakusin u. Starobina, ebenda **103** (1924), 103. — Taschenbuch der russischen Agronomen, Petersburg 1920, S. 361; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 146.

nicht über 0,878; α_D + 8 bis + 13°; $n_{D20°}$ 1,463 bis 1,471; S. Z. bis 5; E. Z. 3 bis 227. Das Öl löst sich in 2 bis 3 Vol. 70%igen Alkohols bei einer Temperatur von 20° klar auf.

Nach A. Chiris[1]) betrug der Gehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$, bestimmt durch Formylierung auf kaltem Wege (s. Bd. I, S. 733) an 9 Corianderölen, zwischen 65 und 80%. Über die von Schimmel & Co. beobachteten Werte siehe unter „Zusammensetzung".

E. Kopp[2]) erhielt in Laboratoriumsversuchen aus rumänischen Corianderfrüchten verschiedener Provenienz 0,34 bis 0,81% ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: d 0,873 bis 0,887, α_D + 8,7° bis + 10,0°, $n_{D20°}$ 1,4642 bis 1,4696, löslich in 2 bis 2,5 Vol. 70%igen Alkohols, S. Z. 2,2 bis 4,3, E. Z. 19,9 bis 30,7, V. Z. 23,7 bis 35,0, V. Z. nach Actlg. 163,3 bis 182,1, Linaloolgehalt (nach Boulez) 68,4 bis 74%.

Ein aus cyprischem Coriander gewonnenes Öl[3]) zeigte normale Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,879, α_D + 12° 20′, $n_{D20°}$ 1,467, löslich in 1,9 Vol. 70%igen Alkohols u. m.

Aus indischem Coriander (Maisur) erhaltenes ätherisches Öl hatte folgende Konstanten[4]): $d_{15°}$ 0,8715 bis 0,876, α + 10° bis + 13°, $n_{D20°}$ 1,4569 bis 1,4612, E. Z. 30 bis 54,3, löslich in 1,75 bis 3 Vol. (70%igen?) Alkohols. Bemerkenswert ist der hohe Estergehalt und die vorzügliche Qualität des Öls. Es wird angenommen, daß beim Trocknen der Früchte vielleicht die ersten, aus wertlosen Terpenen bestehenden Fraktionen des Öls verlorengegangen sind.

Ebenfalls durch hohen Estergehalt ausgezeichnet war ein Öl, das B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson[5]) aus Coriander aus Bangalore destilliert hatten: $d_{15°}$ 0,8721, $\alpha_{D25°}$ + 13,7°, $n_{D25°}$ 1,4576, S. Z. 0,26, V. Z. 31,0, V. Z. nach Actlg. 45,4, löslich in 3 Vol. 70%igen Alkohols.

Aus den Früchten von in Kalabrien kultiviertem Coriander (L.) gewann F. La Face[6]) durch Wasserdampfdestillation 0,35% eines gelblichen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8810, $\alpha_{D15°}$ + 11° 12′, löslich in 2 Vol. 70%igen Alkohols, S. Z. 1,4, E. Z. 11,2, E. Z. nach Actlg. 201,6, Gesamtlinalool 61,6% (Bestimmung nach Boulez).

Zusammensetzung. Durch die Untersuchung von A. Kawalier[7]) wurde als Hauptbestandteil des Öls ein Körper der Formel $C_{10}H_{18}O$ erkannt, dessen Alkoholnatur später B. Grosser[8]) fest-

[1]) Les Parfums de France **1924**, 320.
[2]) Pharm. Zentralh. **70** (1929), 789.
[3]) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 301.
[4]) Perfum. Record **14** (1923), 121.
[5]) Journ. Indian Inst. of Science **8** A (1925), 182.
[6]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 101.
[7]) Liebigs Annalen **84** (1852), 351. — Journ. f. prakt. Chem. **58** (1853), 226.
[8]) Berl. Berichte **14** (1881), 2485.

stellte. F. W. Semmler[1]) bezeichnete ihn als Coriandrol und fand, daß er eine offene Kette habe und zu den sogenannten „olefinischen Camphern“ gehöre. P. Barbier[2]) zeigte, daß Linalool und Coriandrol bis auf das entgegengesetzte Rotationsvermögen dieselben physikalischen Eigenschaften haben und auch in ihrem chemischen Verhalten vollständig gleich sind. Beide geben bei der Oxydation denselben Aldehyd (Citral), spalten in gleicher Weise Wasser ab und lassen sich durch geeignete Behandlung in Geraniol überführen. Aus diesen Gründen muß daher das Coriandrol als die rechtsdrehende Modifikation des Linalools angesehen werden.

Was die Menge des im normalen Öl enthaltenen Linalools anbetrifft, so sind darüber von H. Walbaum und W. Müller[3]) Versuche angestellt worden. Die Bestimmung des freien Alkohols (berechnet auf $C_{10}H_{18}O$) ergab bei der gewöhnlichen Acetylierung 49,65%; nach dem von Schimmel & Co. abgeänderten Boulezschen[4]) Verfahren wurden 67,5% erhalten. Ein Versuch, durch Erwärmen des trocknen Öls in Toluollösung mit Natrium aus der Menge des verbrauchten Natriums den Alkoholgehalt zu bestimmen, ergab 75%. Durch sorgfältiges Fraktionieren im Fabrikbetriebe ließen sich gegen 70% d-Linalool gewinnen. Man kann demnach den Linaloolgehalt des Corianderöls zwischen 60 und 70% annehmen.

Die übrigen Bestandteile des Corianderöls sind ebenfalls von Walbaum und Müller[3]) eingehend untersucht worden.

In den etwa 20% des Öls betragenden Kohlenwasserstofffraktionen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen: dl-α-Pinen durch das Nitrolbenzylamin vom Smp. 123 bis 124° und die dl-Pinonsäure vom Smp. 104 bis 105°, d-α-Pinen[5]) durch die d-Pinonsäure vom Smp. 68,5 bis 70° ($[\alpha]_D$ + 89,40°), β-Pinen durch Oxydation mit Permanganatlösung zur Nopinsäure, Smp. 125 bis 127°; ferner konnte p-Cymol mit den Konstanten $d_{15°}$ 0,8601, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,48565 isoliert werden. Das Cymol lieferte bei der Oxydation mit Permanganat p-Oxyisopropylbenzoesäure vom

[1]) Berl. Berichte **24** (1891), 206.

[2]) Compt. rend. **116** (1893), 1460.

[3]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 654.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 127.

[5]) Vgl. auch ebenda April **1892**, 11.

Smp. 155 bis 156°. Dipenten, das nur in sehr geringer Menge in dem Öl vorkommt, ließ sich durch das Tetrabromid vom Smp. 123 bis 124° nachweisen. Auch für das Vorkommen von Terpinolen und Phellandren wurden Anzeichen erhalten, doch genügten sie nicht, um daraus mit voller Sicherheit auf die Anwesenheit dieser Terpene zu schließen. Ein erheblicher Teil der Kohlenwasserstofffraktionen bestand aus Terpinen, und zwar wurde sowohl das α-Terpinen als auch das γ-Terpinen aufgefunden. Mit salpetriger Säure entstand in den von 179 bis 180° siedenden Fraktionen das bei 154 bis 155° schmelzende Terpinennitrosit. Mit gasförmiger Salzsäure wurde aus derselben Fraktion in reichlicher Ausbeute Terpinendihydrochlorid, Smp. 51 bis 52°, erhalten. Das Dihydrobromid schmolz bei 58,5 bis 59,5°. Das Hydrochlorid, nach Wallach[1]) mit Alkali behandelt, ging glatt in Terpinenol über. Bei der Oxydation der Terpinenfraktionen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entstand der bei 235 bis 236° schmelzende Erythrit, der sich nach den Untersuchungen von Wallach[2]) vom γ-Terpinen ableitet, und ferner die inaktive $\alpha,\acute{\alpha}$-Dioxy-$\alpha,\acute{\alpha}$-methylisopropyladipinsäure, Smp. 189°. Diese Säure ist ein Derivat des α-Terpinens. Es ergab sich somit, daß beide Terpinenformen in der Natur vorkommen.

In den oberhalb Linalool siedenden Teilen des Corianderöls fanden sich höhere Aldehyde der Fettreihe, hauptsächlich Decylaldehyd, sowie Geraniol, Borneol und Essigester dieser Alkohole. Der Decylaldehyd wurde durch Überführung in Decylsäure und sein Semicarbazon, Smp. 102°, näher bestimmt. Außer Decylaldehyd scheinen noch andre, leicht veränderliche Aldehyde vorhanden zu sein. Das Geraniol, mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung rein dargestellt, zeigte die diesem Alkohol zukommenden Konstanten: Sdp. 231 bis 232°, $d_{15°}$ 0,881, $\alpha_D \pm 0$ und gab das bei 80 bis 81° schmelzende Diphenylurethan. Das abgeschiedene Borneol war schwach linksdrehend, kristallisierte aus Petroläther in hexagonalen Tafeln vom Schmelzpunkt 204° und lieferte bei der Oxydation Campher, dessen Oxim bei 118° schmolz. In der Verseifungslauge, die zur Zerlegung der Esterfraktionen gedient hatte, war Essigsäure und etwas Decylsäure nachzuweisen.

---

[1]) Liebigs Annalen **350** (1906), 155.

[2]) Ebenda **362** (1908), 296.

Mithin sind als Bestandteile des Corianderöls jetzt folgende Körper bekannt:

d-α-Pinen, dl-α-Pinen, β-Pinen, Phellandren (?), p-Cymol, Dipenten, α-Terpinen, γ-Terpinen, Terpinolen (?), n-Decylaldehyd, d-Linalool, Geraniol, l-Borneol und Essigester dieser Alkohole.

Prüfung. Corianderöl wurde früher häufig mit Pomeranzenöl oder Terpentinöl verfälscht. Das spez. Gewicht, das Drehungsvermögen und die veränderte Löslichkeit ließen diese Zusätze leicht erkennen.

Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften genügt aber nicht mehr, um die neuerdings beobachteten Verfälschungen zu erkennen. Mehrfach wurde mit Anisöl oder Anethol versetztes Öl angetroffen, dessen Gegenwart sich schon durch den Geruch verriet. Einmal ist auch eine Verfälschung mit Terpineol erkannt worden[1].

Zum Studium der Veränderungen, die das ätherische Öl während des Reifungsprozesses in der Pflanze durchmacht, destillierten Schimmel & Co.[2]) den Coriander in verschiedenen Vegetationsstadien. Zuerst wurde frisches, blühendes Corianderkraut mit Wurzeln direkt nach dem Einsammeln der Destillation unterworfen (1.). Die Pflanze besaß in diesem Zustand einen höchst widerwärtigen, betäubenden Wanzengeruch. Später, als das Kraut halbreif war und bereits Samen angesetzt hatte, wurde die zweite Destillation unternommen (2.). Der Wanzengeruch trat schon etwas zurück, und der eigentliche Coriandergeruch machte sich mehr bemerkbar. Da das Kraut, wenn die Früchte reif sind, kaum noch riecht, so wurden zur dritten Destillation nur die reifen Früchte sofort nach der Ernte verwendet (3.).

1. Öl aus der frischen, blühenden, ganzen Pflanze.

Ausbeute 0,12%. d_{15° 0,853. Nicht löslich in 70%igem Alkohol. Geruch höchst unangenehm wanzenartig. Nach 2½ Monaten hatte sich das spezifische Gewicht auf 0,856 erhöht. Der Drehungswinkel (der zuerst nicht bestimmt worden war) betrug $+1^\circ 2'$. Der Wanzengeruch war jetzt fast vollständig verschwunden; sein Träger scheint sich demnach polymerisiert oder sonst in irgend einer Weise umgelagert oder verändert zu haben.

2. Öl aus frischem, halbreifem Corianderkraut mit Früchten.

Ausbeute 0,17%. d_{15° 0,866; $\alpha_D + 7^\circ 10'$. Löslich in 3 Vol. 70%igen Alkohols. Geruch corianderartig mit dem an Wanzen erinnernden Nebengeruch. Nach einem Monat war das spez. Gewicht auf 0,869 gestiegen.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 20; **1925**, 17; **1926**, 24.

[2]) Ebenda Oktober **1895**, 12.

3. Öl aus reifen Corianderfrüchten, direkt nach der Ernte destilliert.

Ausbeute 0,83 %. $d_{15°}$ 0,876; $\alpha_D + 10° 48'$. Löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Reiner Coriandergeruch.

Aus grünem, in voller Blüte stehendem Coriander gewann E. Kopp[1]) 0,23 bzw. 0,3 % eines gelblichgrünen, unangenehm wanzenartig riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,872, $\alpha + 0,9°$, $n_{D20°}$ 1,4574, S. Z. 17,0, E. Z. 35,5, E. Z. nach Actlg. 249,9, in 20 Vol. 70 %igen Alkohols noch nicht löslich.

Die Bildung des ätherischen Öls im Coriander ist auch von A. Tschernuchin[2]) in 4 verschiedenen Lebensaltern der Pflanze untersucht worden. Danach werden im ätherischen Öl zunächst Verbindungen mit Carboxylgruppen gebildet. Dann gehen diese Verbindungen in Aldehyde oder Ketone über; später nehmen die Carboxylverbindungen (Carbonylverbindungen ?) ab und verschwinden endlich ganz. Gleichzeitig lassen sich im Öl bedeutende Mengen von Alkoholen, besonders von Linalool und von cyclischen Terpenen nachweisen. Demnach findet bei der Synthese des ätherischen Öls in der Pflanze ein ununterbrochener Reduktionsprozeß statt.

Über den Zusammenhang von Ölgehalt und Oberfläche beim Corianderkorn machte W. I. Warenzew, Direktor einer Fabrik ätherischer Öle in Alexejewka, Gouvernement Woronesch, Rußland, der Firma Schimmel & Co.[3]) interessante Mitteilungen.

Bei der Destillation von Coriander ergaben sich ziemlich erhebliche Unterschiede in den Ölausbeuten, nach den Angaben des Verfassers bis zu 33 %, die weder durch die normalen Verunreinigungen noch durch wechselnden Wassergehalt erklärt werden können, sondern auf die Natur des Rohmaterials zurückzuführen sind, und zwar zeigte es sich, daß die Größe der Früchte, genauer gesagt, ihre Oberfläche maßgebend ist. Die Prüfung dieser Abhängigkeit erfolgte in der Weise, daß eine Probe des Rohmaterials durch Absieben in 3 Sorten zerlegt wurde, deren Menge und Volumen man bestimmte. Aus dem Volumen wurde unter Voraussetzung vollständiger Kugelgestalt die Oberfläche rechnerisch ermittelt. Als Beispiele werden die folgenden 2 Muster angeführt.

Muster I.	%	Zahl	Volum.	Oberfläche	Gesamtfläche
Unreines	8,4	—	—	—	—
zerdrückte Früchte	9,0	—	—	—	—
ganze Früchte 1,5 bis 2,0 mm Durchmesser	11,6	27	5,6	15,1	410
„ „ 2,0 „ 2,5 „ „	46,6	83	8,3	19,5	1626
„ „ 2,5 „ 3,0 „ „	24,0	35	11,0	24,2	848
					2884

[1]) Pharm. Zentralh. **70** (1929), 789.
[2]) Öl-Fett-Industrie **1928**, Nr. 12, S. 34; Chem. Zentralbl. **1929**, II. 583.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 23.

Muster II.	%	Zahl	Volum.	Ober-fläche	Gesamt-fläche
Unreines	6,2	—	—	—	—
zerdrückte Früchte	7,7	—	—	—	—
ganze Früchte 1,5 bis 2,0 mm Durchmesser	9,4	23	4,3	12,5	287
„ „ 2,0 „ 2,5 „ „	43,5	80	10,8	23,0	1840
„ „ 2,5 „ 3,0 „ „	33,2	47	14,2	28,0	1360
					3487

Die fettgedruckten Zahlen werden als Konstanten der beiden Rohmaterialien bezeichnet; ihnen proportional sollen die Ölausbeuten sein, welche zu 0,76 bzw. 0,93 % gefunden wurden. In der Tat sind die Quotienten $\frac{3487}{2884} = 1{,}21$ und $\frac{0{,}93}{0{,}76} = 1{,}22$ praktisch gleich. Damit ist also ein Mittel gegeben, die Güte eines vorgelegten Musters zu bestimmen, ohne das Muster selbst zu zerstören, wie es zum Zwecke der Probedestillation erforderlich ist. Daß aber letztere ein einfacheres und sichereres Verfahren zur Wertbestimmung darstellt, unterliegt aber wohl keinem Zweifel.

960. Öl von Bifora radians.

Bifora radians Bieb., der Hohlsame, ist nach B. Pater[1]) ein unter anderm bei Klausenburg massenhaft unter dem Getreide wachsendes Unkraut, das sich besonders durch seinen außergewöhnlichen, intensiven und fast betäubenden Geruch auszeichnet. Die während der Blütezeit gesammelte Umbellifere lieferte bei der Wasserdampfdestillation 0,124 % eines lichtgrünen, intensiv und wie die Pflanze riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,870, α_D — 0,2°, n_{D20° 1,4624, unlöslich in 25 Vol. 80 %igen Alkohols. Im kalten Zimmer schieden sich lange, weiße, nadelförmige Kristalle aus, die beim langsamen Erwärmen wieder verschwanden. — Zur Zeit der Samenreife verliert die Pflanze den Geruch.

961. Öl von Smyrnium perfoliatum.

Das von W. Nilow[2]) aus den Samen von *Smyrnium perfoliatum* L. hergestellte Öl bildet eine kristallinische Masse. Der flüssige Anteil besteht aus einem bei 160 bis 165° siedenden Terpen ($d_{11^\circ}^{11^\circ}$ 0,8767; n_{D11° 1,4810) und einem unter 20 mm Druck

---

[1]) Heil- u. Gewürzpfl. 7 (1924/25), 138.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **60** (1928), 1579; Chem. Zentralbl. **1929**, I. 2709.

bei 135 bis 140° siedenden Sesquiterpen ($d_{15°}^{15°}$ 0,9167; $n_{D15°}$ 1,5061). Der aus Alkohol umkristallisierte, bei 56° schmelzende Bestandteil (Sdp. 143 bis 144° bei 7 mm; $d_{56°}^{56°}$ 0,9797; $n_{D56°}$ 1,5100) gab bei der Analyse auf $C_{15}H_{22}O$ stimmende Zahlen.

962. Öl von Conium maculatum.

KRAUTÖL.

Aus dem Kraut (ohne Blüten) des gefleckten Schierlings, *Conium maculatum* L., erhielt H. Haensel[1]) in einer Ausbeute von 0,0765 bis 0,0783 % ein schwarzbraunes Öl, das bei niederer Temperatur ein Stearopten abschied. $d_{15°}$ 0,9502; S. Z. etwa 60; V. Z. etwa 70. Bei der Rektifikation mit Wasserdampf gingen nur 25 % über. $d_{20°}$ 0,9310; $\alpha_{D20°}$ — 12,4°; V. Z. 36. Im Rückstand, der eine schwarzbraune Kruste bildete, wurde Palmitinsäure gefunden und durch ihren Schmelzpunkt und das Silbersalz gekennzeichnet.

ÖL DER FRÜCHTE.

Aus den Früchten sind 0,0179 % schwarzbraunes Öl gewonnen worden[1]). $d_{15°}$ 0,8949; V. Z. 34. Bei der Rektifikation gingen 51 % über. $d_{15°}$ 0,8313; α_D — 2,16°.

963. Öl von Cachrys alpina.

Aus der auf der Krim wildwachsenden Umbellifere *Cachrys alpina* Bieb. gewannen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,98 % (auf frisches Material berechnet) ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,8456, α_D + 4,04°, $n_{D20°}$ 1,4868, S. Z. 0,26, E. Z. 3,9, E. Z. nach Actlg. 15,23, unlöslich in 90%igem Alkohol. Die fraktionierte Destillation lieferte 74 % einer bei 178 bis 183° und 20 % einer bei 183 bis 195° siedenden Fraktion, was auf großen Gehalt an Terpenen schließen ließ. Bei der weiteren Untersuchung wurden α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 99°; Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 203 bis 204°), Limonen (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°), ein noch nicht identifiziertes Terpen und

[1]) Apotheker-Ztg. **19** (1904), 557, 558.
[2]) Riechstoffindustrie **1927**, 491.

Sesquiterpene nachgewiesen. Wahrscheinlich waren auch Terpinolen (Tetrabromid, Smp. 116 bis 117°) und p-Cymol (Oxydation zu einer Säure vom Smp. 150°) zugegen.

964. Öl von Bupleurum fruticosum.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl der auf Sardinien massenhaft wild wachsenden Umbellifere *Bupleurum fruticosum* L. ist von L. Francesconi und G. Sanna[1]) dargestellt worden.

Zur Destillation wurden Pflanzen in verschiedenen Vegetationsstadien und von verschiedenen Standorten benutzt. Der Ölgehalt wird während der Entwicklung der Pflanze größer; die Blüten enthalten mehr Öl als die Blätter. Pflanzen von hochgelegenen Fundorten sind ölreicher als die aus der Ebene. Dichte, optische Drehung und Brechungsexponent nehmen während des Wachstums der Pflanze zu, sie erreichen ein Maximum während der Blüteperiode und nehmen dann wieder ab. Der Estergehalt der Blätter wird während der Blütezeit geringer und ist bei den im Gebirge wachsenden Pflanzen am größten. Blätteröle enthalten mehr Ester als Blütenöle, Pflanzen, die in einer feuchten Atmosphäre gewachsen sind, sind esterarm. Esterreiche Öle haben ein höheres spezifisches Gewicht und eine niedrigere Drehung als esterarme Öle. Die Blütenöle enthalten mehr freie Alkohole als die Blätteröle. Während der Blütezeit vermehrt sich der Gehalt an freien Alkoholen auf Kosten der gebundenen.

Vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus betrachtet, sind auch die Untersuchungen Francesconis und Sernagiottos[2]) über die Lokalisierung und Verteilung des ätherischen Öls in der *Bupleurum*-Pflanze von Interesse. Je jünger die Blätter sind, um so mehr ätherisches Öl enthalten sie. Außer durch Extraktion läßt sich das Öl auf mikroskopischem Wege mit Hilfe von Osmiumsäure, mit Sudan III (Aminoazobenzolazo-β-naphthol) oder mit Mesnards Reagens nachweisen.

Die Zweige der in Laconi (Provinz Cagliari) destillierten, auf dem Transport etwas eingetrockneten Pflanzen enthielten 1 %, die Blätter während der Blütezeit 1 bis 3 % und die Blüten selbst 3,75 % Öl. Für die ganze Pflanze wird eine Ausbeute von 0,5 bis 4,4 % angegeben.

Eigenschaften. Die aus den einzelnen Pflanzenteilen destillierten Öle zeigen verschiedene Eigenschaften. Auch sind das Vegetationsstadium und der Standort der Pflanzen von Einfluß

[1]) Gazz. chim. ital. 41 (1911), I. 395; Chem. Zentralbl. **1911**, II. 690.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 111; Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1540.

auf die Beschaffenheit des Öls, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Herkunft des Öls:	d_{15°	$[\alpha]_D$	n_{D20°	V. Z.	V. Z. nach Actlg.
a) Botanischer Garten von Cagliari (5 bis 10 m Höhe).					
Blätter vor der Blüte . . .	0,8317	+ 47,24° (19°)	1,4817	—	—
Blätter bei beginnender Blüte	0,8359	+ 45,5° (24°)	1,4841	—	—
„ „ intensiver Blüte .	0,8347	+ 43,26° (23°)	1,4783	5	—
Zweige	—	—	1,4945	—	—
b) Monteponi (100 m Höhe), Beginn der Blüte.					
Blätter, frisch	0,8576	+ 20,48° (24°)	1,4859	14	—
„ trocken	0,8594	+ 19,72° (24°)	1,4856	13,8	23,7
„ beschädigt	0,8626	+ 19,98° (23°)	1,4862	14	—
c) Buggeru (60 m Höhe), vorgerückte Blütezeit.					
Blätter	0,8692	+ 41,45° (23°)	—	7	24,8
Zweige	0,8484	+ 27,06°	—	9	24,3
Blüten	0,8545	+ 43,42° (25°)	—	8	28,5
d) Laconi (500 bis 600 m Höhe), beendete Blüte.					
Blätter	0,8484	+ 28,76° (28°)	—	9,65	—
Zweige	0,8441	+ 24,49° (28°)	—	8	—
Blüten	0,8517	+ 25,26° (28°)	—	8	—
Blüten[1]	0,8593 (13°)	+ 32,09°	1,4806 (16°)	8,81	22,9
e) Jalta (Krim). Frisches blühendes Kraut[2]). Ausbeute 0,89 % .	0,866	α_D — 22,18°	1,4748 (20°)	20,7	33

Zusammensetzung. Das Öl enthält außer einem Alkohol und einem Äther eine große Menge eines dem Limonen ähnlichen Terpens[3]) von den Eigenschaften: Sdp. 167 bis 169°, d_{14° 0,8416, $[\alpha]_{D17^\circ}$ + 35,7°, n 1,4862. Es polymerisiert sich bei 200° zu einer amorphen, weißen Masse vom Smp. 90 bis 100°; $[\alpha]_D$ — 66,14°.

[1]) L. Francesconi u. E. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **22** (1913), I. 34; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1114.

[2]) Rutowski, Winogradowa u. Kondratski, Arbeiten a. d. Wissensch. Chem.-Pharm. Institut Moskau **1925**, Heft 11, S. 83.

[3]) L. Francesconi u. G. Sanna, Gazz. chim. ital. **41** (1911), I. 796; Chem. Zentralbl. **1911**, II. 1450.

Werden 5 ccm Öl in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 7 ccm Amylnitrit oder 11 ccm Äthylnitrit vermischt und mit 8,5 bis 9 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigten 96%igen Alkohols versetzt, so erhält man ein Nitrosochlorid[1]), das ein Gemisch darstellt von α-Nitrosochlorid (Smp. 101 bis 102°; α_D — 175°) und β-Nitrosochlorid (Smp. 100°; α_D — 285°). Durch Abspaltung von Nitrosylchlorid aus dem Nitrosochlorid wurde d-β-Phellandren ($[\alpha]_D$ + 19,65 bis + 53,32°) erhalten[2]). Durch längeres Kochen des Nitrosochlorids mit einem Gemisch von 3 Teilen Wasser und 10 Teilen Essigsäure entstanden Dihydrocuminaldehyd[3]) (Sdp. 136 bis 140° bei 15 mm; $d_{18°}$ 0,9825; n 1,528; Semicarbazon, Smp. 197 bis 198°) und Carvacrol. Bei der Oxydation des Dihydrocuminaldehyds mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung bildete sich Cuminsäure (Smp. 116 bis 117°).

α-Phellandren, das anfänglich in dem Öl vermutet wurde, ist in ihm nicht enthalten. Denn bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht nur Tetrahydrocuminaldehyd, aber keine α-Oxy-β-isopropylglutarsäure, das Oxydationsprodukt des α-Phellandrens[4]).

Bei der Behandlung des Öls mit Phthalsäureanhydrid erhielten Francesconi und Sernagiotto[5]) ein saures Phthalat, aus dem sie einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ gewannen, den sie Bupleurol nannten. Außerdem isolierten sie eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, ein stechend riechendes Öl (d 0,9264; $[\alpha]_D$ + 14,93°; n_D 1,4909) unbekannter Konstitution.

Das Bupleurol ist ein fast farbloses Öl von deutlichem, aber schwachem Rosengeruch: Sdp. 209 bis 210° (762 mm), $d_{17°}$ 0,8490, $[\alpha]_D$ ± 0, n_D 1,4508. Das Dibromid ist ölig, der saure Phthalester liefert ein Silbersalz vom Smp. 135°, das Bupleurolphenylurethan schmilzt bei 45°. Die Oxydation des Bupleurols mit Beck-

[1]) L. Francesconi u. E. Sernagiotto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 190; Chem. Zentralbl **1911**, II. 1805.

[2]) Dieselben, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 325; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 345.

[3]) Dieselben, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 388; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 345.

[4]) Dieselben, Gazz. chim. ital. **46** (1916), I. 119; Chem. Zentralbl. **1916**, I. 973.

[5]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **22** (1913), I. 34; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1114.

mannscher Mischung führte zu zwei Aldehyden, deren Semicarbazone bei 135 und 97° schmolzen, sowie zu einem gelblichen, öligen Keton vom Sdp. 217°; Semicarbazon, Smp. 189 bis 190°. Ferner wurde ein nicht flüchtiges, rotes Öl vom Sdp. 207°, augenscheinlich der Ester aus dem ursprünglichen Alkohol und der entsprechenden Carbonsäure, erhalten. Auch hatte sich bei der Oxydation die freie Säure gebildet, ein gelbliches Öl: n_D 1,4370. Francesconi und Sernagiotto betrachten das Bupleurol als einen aliphatischen, von Citronellol und Androl verschiedenen Alkohol von folgender Zusammensetzung,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_2}{\ddot{}}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH,$$

Bupleurol

den sie als ein Dihydronerol (?) ansehen. Einen direkten Beweis für die Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Konstitutionsformel haben sie nicht erbracht, sie gehen lediglich von theoretischen Überlegungen aus[1]). Dem Oxydationsprodukt des Bupleurols, dem Bupleural und dem obenerwähnten Keton würden die Formeln zukommen:

$$\begin{matrix} & CH_2\cdot CH(CH_3)_2 & \\ H_2C\diagup & & |CHO \\ H_2C| & & |CH_2 \\ & C:CH_2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH\cdot CH(CH_3)_2 & \\ H_2C\diagup & & \diagdown CO \\ H_2C\diagdown & & \diagup CH_2 \\ & C:CH_2 & \end{matrix}$$

Bupleural. Cyclisches Keton.

V. Longinow[2]) hat mit Hilfe von Natrium und Alkohol 6-Methylheptan-1, 3, 3-tricarbonsäureäthylester zu dem Glykol 7-Methyl-3-oxymethyloctan-1-ol (β-Isohexyltetramethylenglykol),

$$\underset{\dot{C}H_3}{CH_3\cdot CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\dot{C}H_2OH}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

reduziert. Dieses Glykol kann als ein Derivat des Bupleurols betrachtet werden, weshalb Longinow es in Analogie mit Citronellolglykol Bupleurolglykol nennt. Es ist eine farblose

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **22** (1913), I. 148; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1508.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47** (1915), 1132; Journ. chem. Soc. **108** (1915), I. 935; Chem. Zentralbl. **1916**, I. 1054.

Flüssigkeit vom Sdp. 160° (9 mm); $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9277; n_{D20° 1,4555. Die Diacetylverbindung siedet bei 151 bis 152° (9 mm); $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9660; n_{D20° 1,4369. Beim Erhitzen mit überschüssiger 60%iger Schwefelsäure geht das Glykol in das entsprechende Oxyd über; Sdp. 204° (748 mm); $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,8562; n_{D20° 1,4360. Das Oxyd bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit und erinnert im Geruch an Citronenöl.

965. Cuminöl.

Oleum Cumini. — Essence de Cumin. — Oil of Cumin.

Herkunft und Gewinnung. Cuminöl wird aus den Früchten des römischen Kümmels, *Cuminum cyminum* L., destilliert. Als Herkunftsländer kommen für den Handel hauptsächlich Marokko (wo 1915 5400 ha mit Cumin bepflanzt waren[1])), Malta, Syrien und Ostindien in Betracht. Die einzelnen Sorten gaben nach Ermittelungen im Großbetriebe folgende Ausbeuten: Malteser Cumin 3,5 bis 5%, Marokkanischer Cumin 3%, Ostindischer Cumin 2,3 bis 3,5%, Syrischer Cumin 2,5 bis 4%.

Eigenschaften. Cuminöl ist eine anfangs fast farblose, später gelb bis bräunlich werdende Flüssigkeit von dem unangenehm wanzenartigen, aber charakteristischen Geruch des Cumins und gewürzhaftem, etwas bitterlichem Geschmack.

d_{15° 0,900 bis 0,930 (bei einem ostindischen Öl und bei zwei Ölen unbekannter Herkunft wurde die Dichte zu 0,893 bis 0,899 gefunden); $\alpha_D + 3°20'$ bis $+ 8°$; n_{D20° 1,494 bis 1,507; löslich in 3 bis 10 Vol. und mehr 80%igen Alkohols, und zwar sind die spezifisch schwereren Öle die leichter löslichen. Versuche, den Cuminaldehyd quantitativ zu bestimmen, führten weder bei Anwendung von Bisulfit noch von neutralem Sulfit zu zufriedenstellenden Resultaten; mit Bisulfit wurden je nach den Versuchsbedingungen bei demselben Öl zwischen 23 und 30% Aldehyd gefunden, doch ging aus dem starken Cumingeruch des zurückgebliebenen Öls hervor, daß noch beträchtliche Mengen Cuminaldehyd darin enthalten waren. Bei der Bestimmung mit Phenylhydrazin, die auf etwa 1 bis 2% genaue Resultate liefert[2]), wurden zwischen 35 und 42% erhalten. Ebensogut dazu geeignet,

---

[1]) Rev. des produits chim. **22** (1919), 647.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 42.

aber bequemer in der Ausführung ist die verbesserte Hydroxylaminmethode [1]).

2 Proben von cyprischem Cuminöl, die im Imperial Institute [2]) in London destilliert worden waren (Ausbeute von Probe 1 3,4 %), besaßen folgende Eigenschaften: d_{15° 0,956 und 0,953, $\alpha_D + 1^\circ 30'$ und $+ 1^\circ 39'$, n_D 1,510 und 1,514, löslich in 1,1 bis 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols. Aldehydgehalt (über die Art der Bestimmung wurden keine Angaben gemacht) 52 und 47 %.

Durch Wasserdampfdestillation von zerquetschten Cumin-Früchten aus Bangalore erhielten B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson [3]) 2,35 % eines Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,8945, $\alpha_{D25^\circ} + 3,6^\circ$, n_{D25° 1,4910, löslich in 11 Vol. 80 %igen Alkohols. Aldehydgehalt 16 %. Das Öl unterschied sich demnach durch die geringere Dichte, weniger große Löslichkeit, den größeren Gehalt an Terpenen und den geringeren Aldehydgehalt von den gewöhnlichen Cuminölen.

Zusammensetzung. Der Bestandteil, dem das Cuminöl seinen Geruch und die vornehmlichsten Eigenschaften verdankt, ist der Cuminaldehyd oder das Cuminol [4]), dessen Eigenschaften und Derivate im I. Band, S. 526 beschrieben sind. Als Begleiter dieses Aldehyds treten in dem Öl Cymol und Terpene auf.

C. Gerhardt und A. Cahours [5]) trennten zur Untersuchung die Kohlenwasserstoffe von den sauerstoffhaltigen Anteilen dadurch, daß sie das Öl mit Ätzkali destillierten, wodurch der Aldehyd in Cuminsäure und Cuminalkohol übergeführt und gleichzeitig zurückgehalten wurde. C. Bertagnini [6]) fand, daß es sich mit Natriumbisulfit vereinigt und erkannte somit die Aldehydnatur des Cuminols. C. Kraut [7]) stellte dann die Verbindung auf diese Weise rein dar.

Das Vorkommen eines Terpens im Cuminöl ist zuerst von C. M. Warren [8]) festgestellt und später von F. Beilstein und

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 153.

[2]) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 302.

[3]) Journ. Indian Inst. of Science 8 A (1925), 182.

[4]) Um den Charakter als Aldehyd zu kennzeichnen, müßte man den Körper rationeller Cuminal nennen.

[5]) Liebigs Annalen **38** (1841), 70.

[6]) Ebenda **85** (1853), 275.

[7]) Ebenda **92** (1854), 66.

[8]) Jahrb. d. Chem. **1865**, 514; siehe auch R. Fittig, Zeitschr. f. Chemie 1 N. F. (1865), 667; Pharm. Zentralbl. **1866**, 150.

A. Kupffer[1]) bestätigt worden. Da L. J. Wolpian[2]) mit seinen Bemühungen, ein kristallisiertes Derivat darzustellen und den Kohlenwasserstoff mit einem der bekannten Terpene zu identifizieren, keinen Erfolg hatte, so glaubte er, ein neues, nur flüssige Verbindungen gebendes Terpen gefunden zu haben, dem er den Namen Hydrocuminen gab.

Der zweite Kohlenwasserstoff des Cuminöls ist das Cymol, was von Beilstein und Kupffer sowie von Wolpian dargetan wurde.

Eine spätere, im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) an einem selbst destillierten Öl ausgeführte Untersuchung hat ergeben, daß die Terpenfraktion des Öls aus mehreren Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt ist. Nach mehrfachem Fraktionieren gelang es, aus 2½ kg der aus dem Öl mit Bisulfit abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe 11 g vom Sdp. 158 bis 168° herauszuarbeiten, die rechts drehten und nach Pinen rochen (Nitrosochlorid; Benzylaminverbindung, Smp. 120 bis 123°). Die Anwesenheit von d-α-Pinen ließ sich durch die Oxydation zur aktiven d-Pinonsäure (Smp. 68 bis 69°) nachweisen. Demnach sind in dem Öl dl- und d-α-Pinen, wenn auch nur in minimaler Menge vorhanden.

Die höher siedenden Fraktionen enthielten neben p-Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°) geringe Mengen von Terpenkohlenwasserstoffen. Bei der Oxydation der Cymolfraktion entstand in geringer Menge nopinsaures Natrium. Die freie Nopinsäure (Smp. 125 bis 126°) war linksdrehend. Durch Oxydation mit Permanganat entstand hieraus Nopinon (Semicarbazon, Smp. 187 bis 188°), womit auch die Anwesenheit von β-Pinen bewiesen war.

Die Fraktion vom Sdp. 178° ($\alpha_D + 0°35'$) addierte ungefähr 10% Brom; mit Salzsäure entstand ein festes Dihydrochlorid vom Smp. 48°, das beim Mischen mit Dipentendihydrochlorid keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Aus derselben Fraktion wurde auch ein Nitrosochlorid erhalten. Es entstand nur in sehr geringer Ausbeute und schied sich erst auf Zusatz von Wasser, Alkohol und Äther in fester Form aus. Diese Tatsachen deuten auf Dipenten hin.

---

[1]) Liebigs Annalen **170** (1873), 282.

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **35** (1896), 97, 113, 129, 145, 161.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 34.

Obwohl Phellandren nicht direkt nachzuweisen war, da die Nitritreaktion ausblieb, so ist die Anwesenheit von β-Phellandren nach den Oxydationsergebnissen als wahrscheinlich anzusehen. Aus den mit 1 %iger Permanganatlösung erhaltenen Oxydationslaugen wurde nämlich ein Glykol als dickes, nicht erstarrendes Öl isoliert, aus dem bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ein Körper von ausgesprochenem Cumingeruch entstand, dessen Semicarbazon bei 205 bis 208° schmolz. Der daraus regenerierte Aldehyd lieferte bei der Oxydation Cuminsäure (Smp. 113 bis 115°). Demnach mußte sich in diesen Fraktionen ein Kohlenwasserstoff mit einer Methylengruppe am Kern befinden, denn nur ein solcher ist imstande, bei der Oxydation ein Glykol zu bilden, das durch Wasserabspaltung in einen Aldehyd und in einen Alkohol der Cuminreihe übergeht. Neben diesem Glykol war noch ein Gemenge öliger Säuren entstanden, aus dem aber nur Isobuttersäure isoliert werden konnte (Sdp. 157 bis 159°; das Calciumsalz war in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem). Von welchem Kohlenwasserstoff sich diese Oxydationsprodukte ableiten, war nicht exakt festzustellen. Man wird aber wohl nicht fehlgehen, wenn man sie auf die Anwesenheit von β-Phellandren zurückführt, denn β-Terpinen, das ähnliche Produkte liefern würde, konnte auf anderm Wege nicht nachgewiesen werden.

Die durch Waschen mit Alkohol und Äther gereinigte Bisulfitverbindung wurde durch Kochen mit Sodalösung zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die Konstanten des erhaltenen Aldehyds waren: Sdp. 97 bis 99° (7 mm), $d_{15°}$ 0,9731, $\alpha_D + 0° 3'$. Durch Oxydation mit Chromsäure ging der Aldehyd in Cuminsäure vom Smp. 113 bis 114° über. Das Semicarbazon hatte den Smp. 210 bis 211°, das Oxim einen solchen von 55 bis 57°[1]).

Auffallenderweise zeigte die erste Fraktion des Aldehyds eine geringe Rechtsdrehung ($\alpha_D + 1° 13'$). Bei der Oxydation entstand aber immer nur Cuminsäure. Bei der fraktionierten Kristallisation des Semicarbazons gelang es, neben dem in schönen Blättchen vom Smp. 210 bis 211° kristallisierenden

[1]) Wallach (Liebigs Annalen **340** [1905], 6) gibt den Schmelzpunkt zu 58 bis 59° an, während Westenberger (Berl. Berichte **16** [1883], 2994) ihn bei 52° gefunden hat.

Cuminaldehydsemicarbazon ein andres, in feinen Prismen kristallisierendes vom Smp. 200 bis 201° (Perillaaldehyd?) zu erhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure ging der diesem Semicarbazon zugrunde liegende Aldehyd auch in Cuminsäure über. Das Oxim des Aldehyds hatte den Smp. 72 bis 76° (unrein). Neben dem Cuminaldehyd kommt also wahrscheinlich in geringen Mengen noch ein hydrierter Cuminaldehyd vor.

Die höher siedenden, mit Bisulfit nicht reagierenden Bestandteile des Öls besaßen auch noch den typischen Geruch nach Cuminal, enthielten also noch Spuren des Aldehyds, die durch mehrmaliges Schütteln mit Semicarbazidlösung entfernt wurden. Aus 12 kg Cuminöl wurden im ganzen ungefähr 20 g Ölanteile erhalten, die von 100 bis 115° (7 mm) siedeten, und deren E. Z. nach der Acetylierung 211 betrug. Charakteristische Derivate davon darzustellen, gelang nicht, bei der Oxydation mit Permanganat entstand aber Cuminsäure vom Smp. 112 bis 113°. Da der Cuminaldehyd selbst aus dem Öl sorgfältig entfernt war, so kann nur Cuminalkohol vorliegen. Neben dem Cuminalkohol kommt noch in geringer Menge ein Körper vom Sdp. 90 bis 107° (3 mm) in dem Öl vor.

966. Selleriesamenöl.

Oleum Apii Graveolentis Seminis. — Essence de Semences de Céleri. — Oil of Celery Fruits.

Herkunft und Eigenschaften. Das in allen Teilen der Selleriepflanze, *Apium graveolens* L., enthaltene ätherische Öl ist besonders reichlich in den Früchten vertreten, ziemlich spärlich, aber doch in darstellbarer Menge im grünen Kraut, während die Wurzeln und Knollen nur Spuren davon enthalten.

Aus den Früchten gewinnt man durch Destillation mit Wasser 2,5 bis 3% eines sehr dünnflüssigen, farblosen, kräftig nach Sellerie riechenden und schmeckenden Öls. Auch aus der bei der Reinigung der Samen abfallenden Spreu wird zuweilen das Öl hergestellt.

Zur Samengewinnung wird der Sellerie in Frankreich in Saint-Remy-de Provence[1]) und Umgebung im großen angebaut.

---

[1]) Juillet, Annal. Falsific. 6 (1913), 671; Zeitschr. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußm. 31 (1916), 368; Bericht von Schimmel & Co. 1916, 51.

Der Durchschnittsertrag beläuft sich auf etwa 1000 kg pro ha. Die Kultur hat gegen früher stark zugenommen; einer Ernte von 200 t vor dem Kriege standen 1924 und 1925 solche von 800 und 1000 t gegenüber. Ausgeführt wird der Samen über Marseille hauptsächlich nach England und Nordamerika[1]).

Eigenschaften. d_{15° 0,866 bis 0,898, meistens über 0,872; α_D + 51 bis + 82°; n_{D20° 1,478 bis 1,486; S. Z. bis 4; E. Z. 16 bis 55; E. Z. nach Actlg.[2]) 43 bis 67; löslich in 6 bis 8 Vol. 90 %igen Alkohols, meist mit Trübung; von 95 %igem Alkohol sind 1 bis 1,5 Vol. erforderlich, bisweilen zeigt auch hier die verdünnte Lösung Opalescenz.

Sehr hohes spez. Gewicht und eine Drehung unter 60° lassen vermuten, daß das Öl wenigstens teilweise aus Spreu hergestellt ist. Die Konstanten von 2 Spreuölen waren: d_{15° 0,9220 und 0,9241, α_D + 43° 13′ und + 33° 30′, n_{D20° 1,48982 und 1,48963. S. Z. 1,8 und 3,4, E. Z. 33,0 und 85,9, E. Z. nach Actlg. im ersten Öl 63,5, löslich in 2,8 und 0,4 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Sellerieöl besteht zu mindestens 70 % aus Kohlenwasserstoffen. Bei einer Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) wurde eine konstant von 176 bis 177° siedende Fraktion, deren Drehung α_D + 107° betrug, erhalten. Durch Einwirkung von Brom entstand ein festes Bromid vom Smp. 105°. Demnach ist d-Limonen ein Bestandteil des Selleriesamenöls. Andre Terpene sind, wie es scheint, nicht zugegen, jedenfalls aber ist Pinen ausgeschlossen, da bei der Destillation unter 170° nichts überging. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als man nunmehr eine etwaige Verfälschung mit Terpentinöl sicher nachweisen kann.

Die Menge der den Selleriegeruch bedingenden, sauerstoffhaltigen Anteile tritt gegen die der Terpene sehr zurück. Manchmal findet bei der Wasserdampf-Destillation der Samen eine Trennung statt, indem sich die schweren Bestandteile in der

---

[1]) Meunissier, Parfum. moderne 18 (1925), 270; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 114.

[2]) Nach J. Swenholt (Midland Drugg. and Pharm. Review 44 [1910], 220) ist die Acetylierungszahl des verseiften Öls bedeutend niedriger, als die des ursprünglichen Öls, was auf die Gegenwart von Sedanolid zurückgeführt wird.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 96.

Vorlage zu Boden setzen, häufig wird aber überhaupt kein schweres Öl erhalten. Dieses geht mit Wasserdämpfen nur schwer über und hinterbleibt deshalb bei der Rektifikation des Sellerieöls teilweise als Blasenrückstand.

Ein derartiger Rückstand sowie das sogenannte schwere Öl wurden von G. Ciamician und P. Silber[1]) zu ihren Untersuchungen, durch die folgende Körper aufgefunden wurden, benutzt:

1. Palmitinsäure; 2. ein Phenol von den Eigenschaften des Guajacols; 3. ein zweites Phenol, weiße bei 66 bis 67° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O_3$; 4. ein Sesquiterpen (siehe weiter unten); 5. Sedanolid, ein Lacton $C_{12}H_{18}O_2$, Sdp. 185° (17 mm). Die entsprechende Oxysäure, die Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$, schmilzt bei 88 bis 89° und geht leicht in Sedanolid über. Die Oxydationsergebnisse zeigten, daß der Sedanolsäure die Formel einer o-Oxyamyl-Δ^5-tetrahydrobenzoesäure zukommt; 6. Sedanonsäureanhydrid, $C_{12}H_{16}O_2$. Die Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, ist eine ungesättigte Ketosäure (Smp. 113°) und zwar o-Valeryl-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure. Als die charakteristisch riechenden Bestandteile des Sellerieöls sind das Sedanolid sowie das Anhydrid der Sedanonsäure anzusehen. Ihre wahrscheinliche Konstitution wird durch folgende Formelbilder ausgedrückt:

$$C_6H_8\left\langle\begin{matrix} CH\cdot C_4H_9 \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle O \qquad\qquad C_6H_8\left\langle\begin{matrix} C:C_4H_8 \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

Sedanolid. Sedanonsäureanhydrid.

Das oben erwähnte Sesquiterpen ist, wie durch eine Untersuchung von Schimmel & Co.[2]) dargetan wurde, mit keinem der bekannten identisch. Das „Selinen", wie der Kohlenwasserstoff genannt (von τὸ σέλινον, der Sellerie) worden ist, kann leicht durch ein Chlorhydrat gekennzeichnet werden. Zur Entfernung der anwesenden Phenole wurden die Fraktionen mit 5 %iger Natronlauge mehrmals durchgeschüttelt und der abgehobene Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert. Er ging

[1]) Berl. Berichte **30** (1897), 492, 501, 1419, 1424, 1427.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 96.

von 265 bis 273° über. Die Konstanten des auf diese Weise erhaltenen Produkts waren:

I. Fraktion. Sdp. 120 bis 121° (6 mm), $d_{17,5°}$ 0,9197, α_D + 35° 11', $n_{D21°}$ 1,49863.

II. Fraktion. Sdp. 121 bis 122° (6 mm), $d_{18°}$ 0,9170, α_D + 38° 12', $n_{D21°}$ 1,4956.

Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs entstand in guter Ausbeute ein festes Chlorid, das sich nach Verdunsten des Äthers aus dem rötlichblau gefärbten Rückstand in Nadeln ausschied. Geringer Zusatz von Alkohol und Abkühlen in einem Kältegemisch beförderte die Kristallisation des Chlorids wesentlich. Das einmal umkristallisierte Produkt schmolz bei 68 bis 70°. Bei einem durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigten Chlorid wurde der Smp. 72 bis 74° festgestellt.

Über weitere Untersuchungen des Selinens, Derivate und Konstitution siehe Bd. I, S. 386.

Was die Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen anbetrifft, so haben Schimmel & Co. gefunden, daß das Sellerieöl zu mindestens 70 % aus Kohlenwasserstoffen besteht, und zwar aus 60 % d-Limonen und etwa 10 % d-Selinen. Nicht näher untersuchte Alkohole waren in dem Öl zu etwa 2,5 bis 3 % enthalten. Aus den hochsiedenden Bestandteilen konnten in reiner Form 2,5 bis 3 % Sedanolid und 0,5 % Sedanonsäureanhydrid isoliert werden. 10 % des Öls blieben bei der fraktionierten Destillation im Rückstand.

L. Ruzicka und M. Stoll[1]) haben festgestellt, daß in den hochsiedenden Anteilen eines Selleriesamenöls Sesquiterpenalkohole in einer Menge von höchstens 1 % enthalten waren. Diese Alkohole hatten die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$, waren in der Hauptsache bicyclischer Natur und leiteten sich wahrscheinlich nicht vom Hydronaphthalinring ab. Die Behandlung der Alkohole mit trockenem Chlorwasserstoff lieferte kein kristallisiertes Chlorhydrat.

Das Destillationswasser enthält nach J. Swenholt[2]) Säuren, deren Analysenzahlen auf Sedanol- und Sedanonsäure hindeuten.

---

[1]) Helvet. chim. acta 6 (1923), 852.

[2]) Midland Drugg. and Pharm. Review 44 (1910), 220.

967. Selleriekrautöl.

Oleum Apii Graveolentis Foliorum. — Essence de Feuilles de Céleri. — Oil of Celery Leaves.

Das aus dem frischen Kraut dargestellte Öl[1] (Ausbeute 0,01 bis 0,03, selten bis 0,1 %) besitzt den kräftigen Geruch der frischen Sellerieblätter im vollsten Maße. Es ist dünnflüssig und von grüngelber Farbe; d_{15° 0,848 bis 0,880; ein hohes spezifisches Gewicht hat das Öl dann, wenn das verarbeitete Kraut bereits Samenansatz zeigt; $\alpha_D + 41$ bis $+70^\circ 30'$; n_{D20° 1,477 bis 1,481; S. Z. bis 3; E. Z. 18 bis 52; E. Z. nach Actlg. 30 bis 58. Die Löslichkeit ist verschieden, manche Öle lösen sich schon in 3 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols, andre erst in 7 bis 10 Vol., bisweilen ist auch leichte Trübung zu beobachten. In 95 %igem Alkohol sind die Öle leicht löslich (0,5 Vol. und mehr).

Ein in Südfrankreich aus Kraut und Samen von wildem Sellerie („Ache des marais") gewonnenes Öl war blaßgelb und von kräftigem Selleriegeruch. Seine Konstanten waren[2]: d_{15° 0,8713, $\alpha_D + 58^\circ 30'$, n_{D20° 1,47715, S. Z. 1,8, E. Z. 41,5; selbst mit 95 %igem Alkohol waren klare Lösungen nicht zu erhalten, was seinen Grund darin hatte, daß das Öl stark verharzt war. Durch eine Rektifikation mit Wasserdampf, wobei 7,7 % Rückstand hinterblieben, hatten sich die Eigenschaften wesentlich verändert: d_{15° 0,8541, $\alpha_D + 70^\circ 55'$, n_{D20° 1,47489, löslich in 6 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung.

Ein aus der ganzen wilden Selleriepflanze in Algerien destilliertes Öl[3] wies folgende Daten auf: d_{15° 0,8467, $\alpha_D + 69^\circ 18'$, S. Z. 0, V. Z. 16,7, E. Z. nach Actlg. 20,9, trübe löslich in 15 Vol. 85 %igen, mit schwacher Opalescenz löslich in 4,5 Vol. 90 %igen Alkohols, klar löslich in jedem Verhältnis in 95 %igem Alkohol.

968. Sellerieknollenöl.

H. Haensel[4] hat sowohl geschälte Sellerieknollen als auch die dabei erhaltenen Schalen mit den daran befindlichen Wurzeln gesondert destilliert. Das Öl der Knollen zeigte für $\alpha_D + 36{,}5^\circ$, das der Schalen und Wurzeln $+20^\circ$; die Gesamtausbeute, auf die gut gewaschenen und gereinigten Sellerieknollen berechnet, betrug nicht mehr als 0,009 %.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 59.
[2]) Ebenda Oktober **1909**, 105.
[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1912**, 30.
[4]) Apotheker-Ztg. **16** (1901), 60.

Ein von Schimmel & Co. aus Kraut und Knollen gewonnenes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8816, α_D + 23° 40′, $n_{D20°}$ 1,48393, S. Z. 0,8, E. Z. 47,7, löslich in 3,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Ein aus den Wurzeln (nicht Knollen) destilliertes Öl (Ausbeute 0,011 %) war citronengelb und hatte einen wenig ausgesprochenen Geruch. $d_{15°}$ 0,8702; α_D + 38° 31′; $n_{D20°}$ 1,47760; S. Z. 2,2; E. Z. 35,5; E. Z. nach Actlg. 50,4; löslich in 4,5 Vol. 90 %igen Alkohols.

969. Petersiliensamenöl.

Oleum Petroselini. — Essence de Persil. — Oil of Parsley.

Herkunft. Die Petersilie, *Petroselinum sativum* Hoffm. (*Apium petroselinum* L., *Carum petroselinum* Benth. et Hook.) ist ursprünglich in den Mittelmeerländern und Zentralasien einheimisch, wird aber als Küchengewürz in nahezu allen gemäßigten Klimaten gebaut.

Gewinnung. Das in allen Teilen der Pflanze enthaltene ätherische Öl findet sich besonders reichlich in den Früchten. Diese geben bei der Destillation 2 bis 7 % Öl, das im Handel einfach als Petersilienöl oder Petersiliensamenöl bezeichnet wird.

Eigenschaften. Eine farblose, gelbliche oder gelbgrüne Flüssigkeit, deren Geruch von dem des Petersilienkrautes trotz seiner Ähnlichkeit deutlich verschieden ist. $d_{15°}$ 1,043 bis 1,110; α_D — 4° bis — 10°; $n_{D20°}$ 1,512 bis 1,528; S. Z. bis 6; E. Z. 1 bis 11; E. Z. nach Actlg. 4 bis 20; löslich in 4 bis 8 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, ausnahmsweise mit Trübung.

Das Öl aus deutschen Früchten ist häufig, aber nicht immer so reich an Apiol, daß es bei gewöhnlicher Temperatur halbfest ist. Französische Früchte hingegen geben ein wesentlich apiolärmeres Öl. Kleiner, schlecht ausgebildeter Samen gibt im allgemeinen ein Öl mit niedrigerem spez. Gewicht und stärkerer Drehung.

Das terpen- und sesquiterpenfreie Öl ist wegen seines hohen Apiolgehalts bei niedriger Temperatur fest. $d_{15°}$ 1,11 bis 1,14; α_D ± 0; löslich in 25 bis 50 Vol. 70 %igen und in 60 bis 100 Vol. 60 %igen Alkohols. Gegenüber dem natürlichen Öl ist es zweimal so stark[1]).

[1]) Th. Klopfer, Jubiläums-Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 175.

Zwei teilweise von Apiol befreite Öle verhielten sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 1,0330 und 1,0536, α_D —10° 47′ und 11° 8′, $n_{D20°}$ 1,51066 und 1,51394, S. Z. 1,1 und 1,8, E. Z. 9,3 und 3,7, E. Z. nach Actlg. 14,9 und ?, löslich in 7,2 bzw. 7 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols. Ein Spreuöl, das wahrscheinlich auch besonders apiolarm war, hatte: $d_{15°}$ 1,0357, α_D —13°, $n_{D20°}$ 1,51193, S. Z. 0,6, E. Z. 7,4, E. Z. nach Actlg. 15,6, löslich in 7 Volumen 80 %igen Alkohols mit Trübung, bei 10 Volumen klar.

Zusammensetzung. Als wichtigster Bestandteil des Öls der Petersilienfrüchte ist das Apiol anzusehen, ein Phenoläther, mit dessen Untersuchung sich besonders E. v. Gerichten[1]), J. Ginsberg[2]), sowie G. Ciamician und P. Silber[3]) beschäftigten. Von den beiden letztgenannten Forschern und von H. Thoms[4]) wurde die Konstitution dieses Körpers vollständig aufgeklärt. Eigenschaften und Konstitutionsformel des Apiols finden sich in Bd. I, S. 618.

Die von 160 bis 164° siedende Terpenfraktion des Petersilienöls[5]) hat nach v. Gerichten das spez. Gewicht 0,865 bei 12° und dreht im 100 mm Rohr —30,8°. Beim Einleiten von Salzsäure wurde direkt kein festes Chlorhydrat erhalten; erst beim Verdünnen mit Alkohol und Ausgießen auf eine breite Fläche wurde ein solches vom Smp. 115 bis 116° in geringer Menge gewonnen. Daß der dem Chlorhydrat zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff wirklich α-Pinen ist, wurde von H. Thoms[6]) bewiesen, der aus der niedrigsten (Sdp. 156 bis 160°) Fraktion eines französischen Petersiliensamenöls ein Nitrosochlorid vom Smp. 105° herstellte.

Zwei weitere Phenoläther sind bisher nur im französischen Petersilienöl nachgewiesen worden, womit aber nicht gesagt ist, daß sie nicht auch im deutschen Öl vorkommen.

Bei der weiteren Untersuchung des bei der Auffindung

---

[1]) Berl. Berichte **9** (1876), 258, 1477.

[2]) Ebenda **21** (1888), 1192, 2514; **23** (1890), 323.

[3]) Ebenda **21** (1888), 913, 1621; **22** (1889), 2481; **23** (1890), 2283.

[4]) Ebenda **36** (1903), 1714.

[5]) F. Grünling (Dissertation, Straßburg 1879) fand den Siedepunkt des Terpens bei 158°.

[6]) Berl. Berichte **36** (1903), 3453.

des Pinens bereits erwähnten französischen Öls fand Thoms[1]) Spuren von Palmitinsäure (Smp. 62°) und von nicht näher gekennzeichneten Phenolen, Aldehyden oder Ketonen. Ein sehr großer Teil des Öls bestand aus Myristicin (siehe Bd. I, S. 616), das sich als vollständig identisch mit dem im Muskatnußöl enthaltenen erwies. Dargestellt wurden das Dibrommyristicindibromid (Smp. 130°) und das Isomyristicin (Smp. 44 bis 45°). Schon früher hatten C. Bignami und G. Testoni[2]) bei der Oxydation derselben Fraktion des Petersilienöls Myristicinsäure erhalten und hatten aus diesem Befund auf die Anwesenheit eines Körpers von der nunmehr dem Myristicin zugesprochenen Formel geschlossen.

Später hat Thoms[3]) noch einen andern Phenoläther isolieren können, dessen Oxydationsprodukt, die Tetramethoxybenzolcarbonsäure-1, ebenfalls schon von Bignami und Testoni aus dem Öl gewonnen worden war. Als er eine geeignete Fraktion mit fester Kohlensäure abkühlte, schied sich das bisher in ätherischen Ölen noch nicht beobachtete 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol (siehe Bd. I, S. 620) aus.

Das fette Öl des Petersiliensamens enthält nach H. Matthes und W. Heintz[4]) kleine Mengen eines Petrosilan genannten Kohlenwasserstoffs vom Smp. 69°. Da derartige Paraffine mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so ist die Anwesenheit des Petrosilans im ätherischen Petersilienöl wahrscheinlich.

Um die Ursachen für den Unterschied im Apiolgehalt des deutschen und des französischen Petersilienöls aufzuklären, hat es Thoms[5]) unternommen, durch Anbauversuche festzustellen, ob in dieser Hinsicht äußere Verhältnisse, wie Kulturbedingungen, Klima usw., von Einfluß sind. Von der Saat französischer Herkunft wurde ein Teil direkt auf Öl verarbeitet (Öl I), ein andrer wurde im Frühjahr 1904 in Dahlem angepflanzt. Die hiervon im Herbst 1905 geernteten Früchte wurden dann im Februar 1906

[1]) Berl. Berichte **36** (1903), 3452.
[2]) Gazz. chim. ital. **30** (1900), I. 240; Chem. Zentralbl. **1900**, I. 975.
[3]) Berl. Berichte **41** (1908), 2753.
[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 325.
[5]) Berl. Berichte **41** (1908), 2753.

auf ätherisches Öl verarbeitet (Öl II). Wie die folgende Tabelle zeigt, sind die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Öle nur gering, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich erhebliche Beeinflussungen erst nach wiederholten Kulturperioden zeigen können.

	Öl I	Öl II
$d_{15°}$	1,03	1,07
Terpengehalt	etwa 5 %	etwa 5 %
Säuregemisch (hauptsächlich Palmitinsäure)	0,1746 %	0,876 %
Phenole	0,184 %	2,51 %
Hauptfraktionen bei 15 mm Druck		
a) 160 bis 165°	28 %	25 %
b) 165 bis 170°	47 %	35 %

970. Petersilienwurzelöl.

Die Wurzel der Petersilie enthält nur sehr wenig Öl. Nach Schimmel & Co.[1]) betrug die Ausbeute bei einer Destillation aus trockner Wurzel 0,08 %, aus frischer 0,05 %.

$d_{15°}$ 1,049 bis 1,1012; $\alpha_D + 1°24'$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheidet das Öl Kristalle (wahrscheinlich Apiol) aus.

971. Petersilienkrautöl.

Die bei der Destillation von frischem Petersilienkraut erhaltene Ausbeute beträgt 0,016 bis 0,3 %.

Eigenschaften. Petersilienkrautöl[2]) ist dünnflüssig und von grüngelber Farbe. Es besitzt den vollen Geruch der frischen Petersilie, der bei dem Öl aus den Früchten nur in geringem Maße hervortritt. Je nach den Kulturvarietäten und der verschiedenen Beschaffenheit des Krautes (blühend, nicht blühend oder mit Fruchtansatz, erster, zweiter oder dritter Schnitt) sind die Eigenschaften der Öle verschieden. $d_{15°}$ 0,9023 bis 1,0157; $\alpha_D + 1°16'$ bis $+ 4°10'$; $n_{D20°}$ 1,509 bis 1,526; S. Z. bis 1,0; E. Z. 5 bis 14; E. Z. nach Actlg. 19 bis 68. Löslich in nahezu jedem Verhältnis in 95 %igem Alkohol. In 90 %igem Alkohol

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 55.
[2]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 59.

sind die Öle nicht immer klar löslich, manche geben aber schon mit 2 bis 4 Vol. eine opalisierende bis trübe Lösung. Zwei Öle aus Kraut mit Blüten und Samenansatz hatten die Eigenschaften: d_{15° 0,9578 und 0,9252, α_D — 2° 47′ und — 0° 46′.

972. Wasserschierlingöl.

Sowohl die Früchte wie die Wurzeln des als sehr giftig bekannten Wasserschierlings, *Cicuta virosa* L., enthalten ätherisches Öl.

ÖL DER FRÜCHTE.

J. Trapp[1]) erhielt durch Destillation der im Herbst gesammelten und getrockneten Früchte 1,2 % eines fast farblosen, dünnflüssigen Öls, das leichter als Wasser war und den Geruch und Geschmack des römischen Kümmelöls hatte. Beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung gab es eine feste Verbindung von der Zusammensetzung des cuminaldehydschwefligsauren Natrons. Der von der Bisulfitlösung nicht angegriffene, bei 176° siedende Teil des Öls bestand aus Cymol; beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wurde Cymolsulfosäure erhalten.

Das Öl der Früchte des Wasserschierlings enthält also dieselben Bestandteile wie das römische Kümmelöl von *Cuminum cyminum* L., Cuminaldehyd und Cymol.

ÖL DER WURZELN.

Nach älteren Angaben geben die Wurzeln bei der Destillation 0,12[2]) bis 0,36 %[3]) eines nach Wasserfenchel und Sellerie riechenden Öls vom spez. Gewicht 0,870 bei 18°. Es ist von dem Öl der Früchte ganz verschieden, da es weder Cymol noch Cuminaldehyd enthält. Durch fraktionierte Destillation wurde daraus ein bei 166° siedendes, rechtsdrehendes Terpen „Cicuten" isoliert. Beim Einleiten von Salzsäure in das Cicuten entstand ein Chlorhydrat, das erst beim Einstellen in ein Kältegemisch zu einer festen Masse erstarrte. Das Cicuten ist wahrscheinlich kein einheitlicher Kohlenwasserstoff, sondern

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 74 (1858), 428. — Arch. der Pharm. 231 (1893), 212.
[2]) E. Simon, Liebigs Annalen 31 (1839), 258.
[3]) A. H. van Ankum, Journ. f. prakt. Chem. 105 (1868), 151.



Kümmelfeld in Holland.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)





Die Produktionsgegenden von
KÜMMELSAMEN
in den niederländischen Provinzen Zeeland, Noord-Brabant, Zuid-u. Noord-Holland, Vriesland und Groningen
Maßstab 1:2 500 000.
Kilometer
Kümmelkulturen.
Die mehr od. weniger intensive Farbe der Kümmelkulturen entspricht dem größeren od. geringeren Umfang derselben.
5 Östl. Länge v. Greenw. 6
NORDSEE
Friesische Inseln
AMSTERDAM
ROTTERD.
HAAG
Utrecht
ANTWERPEN
BRÜSSEL
GENT
LÜTTICH
AACHEN
KÖLN
ESSEN
Groningen
Leeuwarden
Vriesland
Drenthe
Overijssel
Gelderland
Noord-Brabant
Zuider-Zee
DEUTSCHES REICH



dürfte wohl aus einem Gemenge mehrerer Terpene (Pinen und Phellandren?) bestehen.

Neuerdings wurden von Schimmel & Co.[1]) aus welken Wurzeln 0,04 % Öl erhalten. Es war von gelber Farbe und wies einen schwachen, schwer zu bezeichnenden Geruch auf; ein Anklang an Wasserfenchel und Sellerie, der früher (siehe oben) beobachtet worden ist, war diesmal nicht vorhanden. Von Konstanten wurden die folgenden bestimmt: $d_{15°}$ 0,8909, α_D + 16°32′, $n_{D20°}$ 1,48480, S. Z. 3,7, E. Z. 17,7, löslich in etwa 5 Volumen 90 %igen Alkohols mit Trübung, die beim Stehen zur Abscheidung von Flocken (Paraffin?) führte.

Das Öl aus der Wurzel des Wasserschierlings wurde früher für giftig gehalten. Daß dies nicht der Fall ist, bewies E. Simon[2]) durch Versuche, die er mit Tieren anstellte.

973. Öl von Cicuta maculata.

Die Früchte der in Nordamerika sehr verbreiteten Giftpflanze *Cicuta maculata* L. geben bei der Destillation[3]) 3,8 bis 4,8 % eines nach *Chenopodium anthelminticum* riechenden Öls vom spez. Gewicht 0,840 bis 0,855. Die Hauptmenge siedet zwischen 176 und 183° und besteht, wie aus der Elementaranalyse der beiden Fraktionen 176 bis 178,5° und 178 bis 183° hervorgeht, aus Terpenen.

974. Kümmelöl.

Oleum Carvi. — Essence de Carvi. — Oil of Caraway.

Herkunft und Gewinnung. Die in Nord- und Mitteleuropa und in einzelnen südeuropäischen Ländern sowie in verschiedenen Teilen Asiens wildwachsende Kümmelpflanze, *Carum carvi* L., wird wegen ihrer aromatischen Früchte vielfach angebaut.

Der sogenannte Wiesenkümmel, der aus den Früchten der wildwachsenden Pflanzen besteht, wird zuweilen aus Ostpreußen, Ostfriesland, Norwegen, Finnland und andern Ländern in den

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 78.

[2]) Liebigs Annalen **31** (1839), 258. Siehe auch L. H. Pammel, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 103.

[3]) R. Glenk, Americ. Journ. Pharm. **63** (1891), 330. — F. P. Stroup, ebenda **68** (1896), 236.

Handel gebracht. Er besitzt ein weniger ansehnliches Korn, gibt aber im allgemeinen eine größere Ölausbeute als der kultivierte; die von ihm auf den Markt kommenden Mengen reichen aber nicht aus, um den großen Bedarf der Fabriken ätherischer Öle zu decken. Den meisten Kümmel erzeugt Holland, wo die Pflanze in großem Maßstab kultiviert[1]) wird. Die Verteilung der Anpflanzungen in den einzelnen Provinzen ist aus der beifolgenden Karte (S. 486/487) zu ersehen, die von Herrn Professor van der Wielen in Amsterdam freundlicher Weise berichtigt und ergänzt worden ist.

Versuche über den Einfluß der künstlichen Düngung auf den Ölgehalt der Kümmelpflanze, die von O. Dafert und R. Scholz[2]) ausgeführt wurden, zeigten, daß die Ölmenge von der Düngung anscheinend nicht abhängig ist.

Über zwei Versuche, die man anstellte, um durch Selektion neue Kümmelsorten zu erzielen, berichtet Goedewaagen[1]). Der erste wurde von R. J. Mansholt gemacht, dem es in Groningen gelang, durch Weiterzüchtung einzelner, ausgezeichneter, im Jahre 1901 ausgelesener Pflanzen eine gleichmäßig reifende Sorte zu ziehen. Diese wird vielfach angebaut und hat sich in der Praxis gut gehalten. Ferner züchtete K. Zijlstra in Groningen eine Varietät, die sich von dem gewöhnlichen Kümmel dadurch unterscheidet, daß die reifen Früchte nicht abfallen. (Bei der Kümmelernte haben nämlich die Landwirte im allgemeinen einen Körnerverlust zu befürchten, der um so größer ist, je weniger gleichmäßig die Pflanze reift). Durch Versuche hat man auch festgestellt, daß der Carvongehalt des Öls der bereits hier und da angebauten neuen Sorte größer ist als der der gewöhnlichen Kümmelfrüchte. Demnach dürfte es möglich sein, mit der Zeit in Holland eine üppiger und gleichmäßiger wachsende Pflanze als bisher heranzuziehen, die in jeder Beziehung den Forderungen der Landwirtschaft und der Industrie genügt.

Von Schädlingen, die die Kümmelpflanze befallen, sind zu nennen: *Sclerotinia Libertiana* Fekl., ein Pilz[3]), der die Sclerotienkrankheit verursacht, die sich durch weiße oder farbige Flecke auf den Blättern bemerkbar macht, ferner die Kümmelmotte[4]) *Depressaria nervosa* Haw, die oft ganze Felder zerstört.

---

[1]) Über den Anbau des Kümmels in Holland siehe die folgenden Abhandlungen. P. van der Wielen, De cultuur van Fructus Carvi in Nederland. Pharm. Weekblad **1911**, 988. — K. Zijlstra, Mededeelingen van de Rijks Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool Bd. 8; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 20. — M. A. J. Goedewaagen, Der Anbau des Kümmels in den Niederlanden: Heil- u. Gewürzpfl. **9** (1926), 1; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 59.

[2]) Heil- u. Gewürzpfl. **10** (1927), 146.

[3]) Sabalitschka, Deutsche Parf.-Ztg. **4** (1918), 46.

[4]) Perfum. Record **17** (1926), 298.

Die Kümmelfrüchte — der Kümmel des Handels — werden entweder als solche als Gewürz oder zur Herstellung von Kümmelbranntwein verwendet oder auf ätherisches Öl verarbeitet, das seinerseits in der Pharmazie, der Seifenindustrie oder der Likörfabrikation gebraucht wird.

Um das im Kümmel enthaltene Öl vollständig zu gewinnen, muß man die Früchte, so wie alle andern Sämereien, vor der Destillation durch Quetschen zwischen rotierenden Walzen zerkleinern. Die zerquetschten Früchte sind sofort zu destillieren, da sie durch Liegen an der Luft einen großen Verlust an Öl erleiden. Beim Beginn der Destillation tritt eine ziemlich bedeutende Schwefelwasserstoffentwicklung auf, über deren Ursache man noch nicht im klaren ist. Diese Erscheinung, die sich auch bei einigen andern Umbelliferenfrüchten einstellt, ist übrigens schon im Jahre 1823 von Planche[1]) beobachtet und erwähnt worden.

Die modernen Destillationsapparate (Fig. 52, Bd. I, auf S. 262) fassen bis 2500 kg Kümmel, der sein Öl in 6 bis 8 Stunden vollständig hergibt. Früher war es ziemlich allgemein gebräuchlich — und es geschieht auch heute noch zuweilen —, den Kümmel im unzerkleinerten Zustande zu destillieren. Die ausdestillierten Samen werden getrocknet und zur Käsefabrikation oder zu Verfälschungszwecken gebraucht. Selbstverständlich werden auf diese Weise die Früchte nicht ganz erschöpft, und infolgedessen ist die Ölausbeute (die Konstanten derartiger Öle s. unter „Eigenschaften") geringer, was aber durch den Verkauf der getrockneten Früchte mehr wie ausgeglichen wird. Ausdestillierter Kümmel ist von frischem durch die dunklere Farbe, den fast fehlenden Geruch und Geschmack und das geschrumpfte Korn unterschieden. Unter dem Mikroskop sind auf dem Querschnitt die geplatzten leeren Ölbehälter und die zerrissenen oberen Zellschichten sichtbar.

Der ausdestillierte, zerkleinerte Kümmel wird in besondern Apparaten[2]) getrocknet, um als sehr nahrhaftes und geschätztes Viehfutter verwendet zu werden. Nach einer Reihe von Analysen,

---

[1]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 7 (1823), I. 358.

[2]) Muspratt-Stohmann, Technische Chemie. IV. Aufl. Leipzig 1888. Bd. 1. S. 67.

die in der Königl. sächsischen Versuchsstation Möckern[1]) ausgeführt worden sind, enthält das getrocknete Kümmelfutter 20 bis 23,5 % Rohprotein (von dem 75 bis 85 % verdaulich sind) und 14 bis 16 % Fett.

Im russischen Kümmel fanden M. A. Rakusin und A. Starobina[2]) nach Extraktion der zerkleinerten, mit Wasserdampf behandelten, im Wasserschrank getrockneten und nochmals gemahlenen Samen mit Chloroform im Soxhletschen Extraktionsapparat 18,03 bis 18,4 % Fett. E. Kopp[3]) stellte einen Fettgehalt bis zu 22,5 % fest.

Die Ölausbeute ist je nach der Herkunft der Früchte verschieden. Schimmel & Co. ermittelten für die einzelnen Handelssorten im Durchschnitt folgende Ausbeuten:

Kümmel,	bayrischer, wilder	6,5 bis 7 %
„	deutscher, kultivierter . . .	3,1 „ 5 „
„	böhmischer	5,3 „
„	finnischer, wilder	5 „ 6 „
„	galizischer	4,5 „
„	hessischer, wilder	6 „ 7 „
„	holländischer, kultivierter . .	4 „ 6,5 „
„	mährischer	4 „
„	norwegischer, wilder	5 „ 6,5 „
„	ostfriesischer	5,5 „ 6 „
„	ostpreußischer, kultivierter . .	5 „ 6,2 „
„	russischer, wilder	3,2 „ 3,6 „
„	schwedischer, wilder	4 „ 6,5 „
„	steiermärkischer	6 „
„	tiroler, wilder	6,5 „
„	württembergischer, wilder . .	5,5 „ 6 „

Für die Destillation kommen hauptsächlich der holländische, der norwegische und der ostpreußische wilde Kümmel in Betracht. Der sonst in Norddeutschland angebaute Kümmel eignet sich trotz seines guten Aussehens wegen des geringen Ölgehalts nicht zur Destillation.

Für die Rentabilität ist aber nicht allein die Ausbeute, sondern auch die durch den Carvongehalt bedingte Qualität des

[1]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftl. Versuchsstationen **42** (1893), 48; vgl. auch F. Honcamp, Sächsische landwirtschaftl. Zeitschr. **1907**, 953.

[2]) Über die fetten Öle der Früchte der wichtigsten Umbelliferen. Landw. Vers.-Stat. **103** (1924), 103; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 147.

[3]) Seifensieder-Ztg. **55** (1928), 69.

gewonnenen Öls, die durch das spezifische Gewicht zum Ausdruck kommt, zu berücksichtigen. Es kann vorkommen, daß die Destillation eines Kümmels mit geringer Ausbeute an einem spezifisch schweren Öl besser Rechnung gibt, als die eines andern mit höherer Ausbeute, dessen Öl aber leichter ist.

Zur Darstellung des Carvons (Carvol) wird das Kümmelöl entweder im Vakuum oder mit Wasserdampf fraktioniert. Die

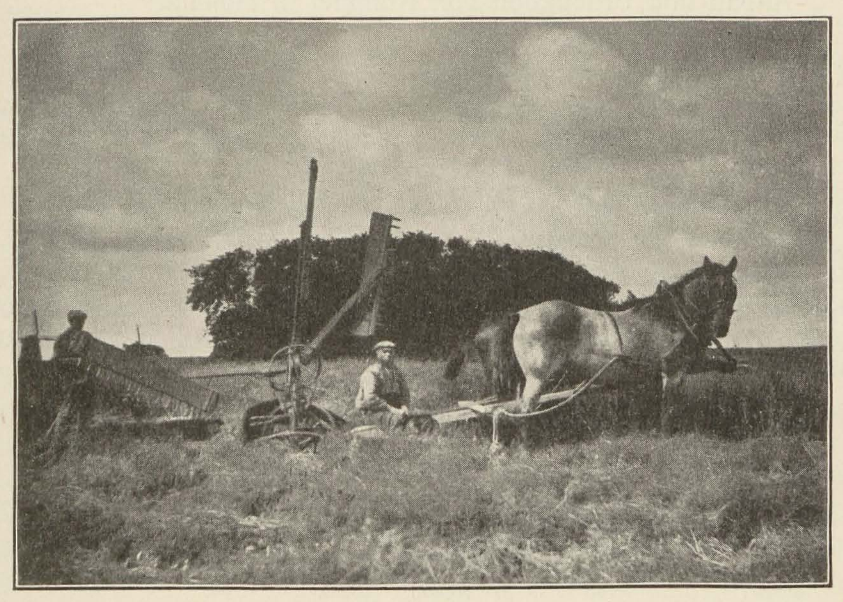


Fig. 28.

Mähen des Kümmels in Holland.

Fraktionen vom spezifischen Gewicht von 0,960 an werden als Carvon besonders aufgefangen. Das als Nebenprodukt erhaltene Limonen (Carven) hat das spezifische Gewicht 0,850 und findet als billiges Seifenparfüm Verwendung.

Produktion und Handel. Ausführliche Zahlenangaben liegen nur über das wichtigste Produktionsgebiet, Holland, vor. Hinsichtlich der andern in Betracht kommenden Länder, Ostpreußen, Skandinavien und Finnland, ist so gut wie gar kein statistisches Material veröffentlicht.

In Holland bestand die Kultur des Kümmels bereits um 1800; seit 1850 dehnte sie sich allmählich aus, da der Bedarf an Kümmel im Ausland, namentlich in Deutschland und England, beständig zunahm. Während 1850 kaum 100 ha niederländischen Bodens mit Kümmel bepflanzt waren, betrug die mit Kümmel bebaute Fläche 1878 schon 2500 ha, 1911 8230 ha, 1918 (infolge des Krieges) 1700 ha, 1924 aber bereits wieder 8840 ha.

Anbau und Produktion von Kümmel in Holland:

Jahr	Hektar	Ballen[1] pro ha	Ballen insgesamt	Ausfuhr in Ballen	Jahr	Hektar	Ballen[1] pro ha	Ballen insgesamt	Ausfuhr in Ballen
1904	5302	26,50	140490	127020	1914	5285	28,20	148855	161246
1905	4105	21,10	86472	96370	1915	3967	28,00	111431	128532
1906	4636	21,80	100825	119034	1916	5126	21,00	107674	?
1907	4926	33,60	116028	30173	1917	4021	25,07	99148	2189
1908	4405	23,34	102906	108581	1918	1707	23,60	40280	verbot.
1909	7114	25,10	171740	166246	1919	178	25,8	4589	55423
1910	7693	23,30	179812	122989	1920	1228	25,90	31823	75343
1911	8236	27,30	224419	179761	1921	476	29,90	14252	71240
1912	2991	19,71	58976	85956	1922	501	22,50	11252	63500
1913	5527	21,30	117918	132697					

Jahr	Hektar	Ballen pro ha	Ballen insgesamt	Jahr	Ausfuhr in Ballen
1923 . . .	3727	18,0	66180	1923/24	77500
1924 . . .	8840	32,77	289760	1924/25	193760
1925 . . .	6890 bis 9200	—	276000	1925/26	142120
1926 . . .	5854	14,45	84560	1926/27	108860
1927 . . .	4945	20,45	102000	—	—
1928 . . .	3594	28,57	102730	—	—
1929 . . .	3989	—	—	—	—

Die Ernte von 1928 verteilte sich auf die einzelnen Provinzen (siehe die Karte) wie folgt:

	Hektar	Ballen
Groningen	1688	51909
Friesland	31	872
Noord-Holland	940	23813
Zuid-Holland	63	1813
Zeeland	483	14321
Noord-Brabant	389	10002
	3594	102730

[1]) 1 Ballen = 50 kg.

Die Gesamtausfuhr von holländischem Kümmel im Jahre 1924 betrug 8860 t und verteilt sich auf die einzelnen Länder folgendermaßen:

Deutschland	2242 t	Österreich	571 t
Belgien	7 „	Rumänien	39 „
Großbritannien	495 „	Spanien	8 „
Frankreich	114 „	Schweiz	140 „
V. St. Amerika	2281 „	Algerien, Tunis	2 „
Norwegen	48 „	Tschechoslowakei	1912 „
Schweden	128 „	Aegypten	1 „
Polen	94 „	Südafrika	8 „
Bulgarien	3 „	Indien	58 „
Dänemark u. Island	84 „	Argentinien	5 „
Irland	99 „	Canada	49 „
Italien u. Jugoslawien	312 „	Australien	37 „
Ungarn	123 „		

Eigenschaften. Normales Kümmelöl ist eine farblose, mit der Zeit gelb werdende Flüssigkeit von Kümmelgeruch und mildem, gewürzhaftem Geschmack. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,907 und 0,919, Öle von geringerer Dichte sind selten und wegen ihres geringeren Carvongehalts minderwertig; $\alpha_D + 70$ bis $+ 81°$; spezifisches Gewicht und Drehung stehen zueinander im umgekehrten Verhältnis, so daß das Drehungsvermögen um so höher, je niedriger das spezifische Gewicht ist; $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,488; Carvongehalt (die Bestimmung siehe unter Prüfung auf S. 493) 50 bis 60%. Kümmelöl löst sich in 70%igem Alkohol nur wenig, gibt aber mit 2 bis 10 Vol. 80%igen (Rohöle bisweilen schwach opal) sowie dem gleichen Vol. 90%igen Alkohols klare Mischungen.

Das Carvon oder Carvol des Kümmelöls (*Oleum Carvi* des D. A. B. IV; die V. und VI. Aufl. verstehen unter *Oleum Carvi* das normale Kümmelöl) hat das spez. Gewicht 0,963 bis 0,966 und $\alpha_D + 57$ bis $+ 60° 30'$; $n_{D20°}$ 1,497 bis 1,500. Der Vorzug des Carvons vor dem Kümmelöl liegt, abgesehen von der doppelten Ergiebigkeit (Intensität des Geruchs und Geschmacks), in der leichteren Löslichkeit in verdünntem Spiritus. Es ist mit 90%igem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; von 70%igem Alkohol sind 1 bis 2 Vol., von 50%igem 15 bis 20 Vol. zur vollständigen Lösung bei 20° erforderlich. Die Löslichkeit in 50%igem Alkohol ist ein gutes Kennzeichen für die Reinheit des Carvons, da sich ein 2% Limonen (Carven) enthaltendes Carvon in 20 Vol. 50%igen Alkohols nicht klar auflöst.

Ein aus ganzen (nicht gequetschten) Samen in einer Ausbeute von 4,5 % gewonnenes Öl besaß die Konstanten: d_{15° 0,9225; α_D + 73° 28′; n_{D20° 1,48972; löslich in 1,3 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols. Carvongehalt 64 %.

Kümmelöl und besonders Carvon färben sich beim Stehen an der Luft gelb. Dabei wird das Öl dickflüssiger und spezifisch schwerer. Löst man 1 ccm eines solchen Carvons im gleichen Volumen Alkohol auf und fügt einige Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung hinzu, so tritt eine rotviolette Färbung auf, die jedoch bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid wieder verschwindet. Frisch destilliertes Öl gibt diese Reaktion nicht.

G. V. Pigulewski und V. S. Nikitina[1]) untersuchten aus dem Charkow-Distrikte stammende Kümmelöle. Zwei aus den Samen gewonnene Öle hatten normale Konstanten und einen Carvongehalt von 47 bis 56 %. Ein drittes zeichnete sich durch die höhere Dichte d 0,9415, eine etwas geringere Drehung $[\alpha]_D$ + 65,34° und einen sehr hohen Carvongehalt (79 %) aus.

E. Kopp[2]) hat vergleichende Versuche angestellt zwischen holländischem, in Rumänien angebautem und rumänischem Kümmel, die er sowohl in zerkleinertem wie in nicht zerkleinertem Zustand destillierte. Die Ausbeuten, Eigenschaften und der Gehalt der einzelnen Destillate und der Samen an Carvon sind aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

	Ausbeute	d_{15°	α_D	n_{20°	Löslich in 80 %igem Alkohol	Carvongehalt	Carvongehalt der Samen
Gemahlene Samen von in Klausenburg angebautem holländischem Kümmel . .	3,93 %	0,9150	+ 75,5°	1,4865	1 : 8	65,3 %	2,57 %
Gemahlene Samen von angebautem rumänischem Kümmel .	5,23 %	0,9085	+ 78,7°	1,4846	1 : 10	61,6 %	3,22 %
Ganze Körner von angebautem rumänischem Kümmel . .	3,63 %	0,9286	+ 71,35°	1,4847	1 : 2	73,7 %	2,68 %
Schon einmal destill. Körner, gemahlen .	0,61 %	0,8683	+ 87,75°	1,4756	noch nicht 1 : 20	20 %	0,12 %
Gemahlene Samen von wildem Kümmel . .	3,86 %	0,9184	+ 75,65°	1,4862	1 : 7	65,1 %	2,51 %

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 51 (1920), 72. Nach Journ. chem. Soc. 124 (1923), I. 816.

[2]) Pharm. Zentralh. 68 (1927), 212.

Aus der beim Ausdreschen von Kümmel abfallenden Kümmelspreu erhielt A. Chiris[1] 0,551 % eines Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9325, $\alpha_{D18°}$ + 46°, $n_{D20°}$ 1,48770, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols (bei 5 Vol. leichte Trübung), Carvongehalt 54 %.

Zusammensetzung. K. Völkel[2]) stellte im Jahre 1840 im Kümmelöl einen sauerstoffhaltigen und einen sauerstofffreien Körper fest. Der Träger des Kümmelgeruchs und deshalb wichtigste Bestandteil ist sauerstoffhaltig. Er ist nach der Formel $C_{10}H_{14}O$ zusammengesetzt und wurde früher als Carvol[3]) bezeichnet; O. Wallach[4]) änderte jedoch den Namen in Carvon ab, um die Ketonnatur des Körpers zum Ausdruck zu bringen. Gutes Kümmelöl enthält 50 bis 60 % Carvon. Über das chemische Verhalten, die Konstitutionsformel sowie die Verbindungen des Carvons siehe Bd. I, S. 555.

Der von E. Schweizer[5]) Carven genannte, bei 175° siedende Kohlenwasserstoff des Kümmelöls ist nach Wallachs[6]) Untersuchung d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°).

Der von reinem Limonen stark abweichende Geruch des durch Fraktionieren erhaltenen Carvens geht in den dem Limonen eigenen Citronengeruch über, wenn man das noch beigemengte Carvon mit essigsaurem Phenylhydrazin abscheidet und dann das Präparat mit verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat durchschüttelt.

Drei weitere, nur in kleinen Mengen im Öl vorkommende Bestandteile (zusammen 1 bis 2 %, wovon die Hälfte alkoholischer Natur ist) sind von Schimmel & Co.[7]) nachgewiesen worden. Es sind:

1. Eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base[8]), die nicht näher untersucht wurde.

---

[1]) Les Parfums de France **1924**, 152.

[2]) Liebigs Annalen **35** (1840), 308.

[3]) Ebenda **85** (1853), 246. — J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1; Pharmaceutical Journ. III **2** (1872), 746; Jahresber. f. Chem. **1872**, 815.

[4]) Liebigs Annalen **277** (1893), 107.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. **24** (1841), 257.

[6]) Liebigs Annalen **227** (1885), 291.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 50.

[8]) Derartige Basen sind auch in den Ölen andrer Umbelliferenfrüchte, wie Anisöl und Ajowanöl, enthalten.

2. Dihydrocarvon von nachstehenden Eigenschaften: Sdp. 221° (735,5 mm), $d_{15°}$ 0,9297, α_D — 16° 18′, $n_{D20°}$ 1,47107. Das nach O. Wallach und F. Kerkhoff[1]) dargestellte Oxim hatte den Smp. 89°. Bei der Kristallisation aus Alkohol wurde die von Wallach[2]) gefundene Tatsache, daß sich die zuerst ausgeschiedenen Nadeln beim Stehen in dicke Prismen verwandeln, deutlich beobachtet. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus dem Dihydrocarvon nach Wallach[3]) mit Eisessig-Bromwasserstoff und Brom das Dibromid $C_{10}H_{15}BrO \cdot HBr$ dargestellt und dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Wallachs zu 69,5 bis 70,5° gefunden.

3. Als dritter Körper wurde aus einer bei 94 bis 97,5° (6 mm) siedenden Fraktion ($d_{15°}$ 0,9365; α_D — 0° 50′; $n_{D20°}$ 1,48618; V. Z. nach dem Acetylieren 210) Dihydrocarveol isoliert. Zur Reinigung wurde die Fraktion mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin benzoyliert, das erhaltene Produkt mit Wasserdampf ausdestilliert und der Rückstand verseift. Der so gewonnene Alkohol hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 100 bis 102° (7 bis 8 mm), $d_{15°}$ 0,9368, α_D — 6° 14′, $n_{D20°}$ 1,48364. Diese Eigenschaften sowohl wie sein Geruch zeigten große Ähnlichkeit mit denen des aus Carvon hergestellten Dihydrocarveols: $d_{15°}$ 0,9343, α_D + 18° 0′, $n_{D20°}$ 1,4822. Da das Phenylurethan nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, wurde der Alkohol nach Wallachs[4]) Vorschrift mit Chromsäure und Eisessig zu Dihydrocarvon oxydiert. Das aus der Bisulfitverbindung freigemachte Öl, das reinen Dihydrocarvongeruch hatte, wurde in das Oxim übergeführt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 88 bis 89° schmolz. Ein Gemenge dieses Oxims und des Oxims aus l-Dihydrocarvon schmolz ebenfalls glatt bei 88 bis 89°. Hieraus folgte, daß der untersuchte Alkohol tatsächlich Dihydrocarveol war.

Nach A. Blumann und O. Zeitschel[5]) kommt auch Carveol, $C_{10}H_{15}OH$, im Kümmelöl vor.

In den bei der Gewinnung des Öls erhaltenen Destillationswässern sind Acetaldehyd, Methylalkohol (Sdp.; Smp. des

---

[1]) Liebigs Annalen 275 (1893), 116.
[2]) Ebenda 279 (1894), 381.
[3]) Ebenda 286 (1895), 127.
[4]) Ebenda 275 (1893), 115.
[5]) Berl. Berichte 47 (1914), 2628.

Oxalats), Furfurol (Sdp.; Smp. des Phenylhydrazons; Farbreaktionen mit Anilin und p-Toluidin) und Diacetyl (Osazon, Smp. 243°; Diacetyldioxim, Smp. 234,5°) aufgefunden[1]) worden.

Die unter „Eigenschaften" besprochene Eisenchloridreaktion, die bei alten Kümmelölen eintritt, ist möglicherweise auf die Bildung eines durch Zersetzung des Carvons entstehenden Phenols zurückzuführen[2]). Bis jetzt fehlt aber noch der Nach-

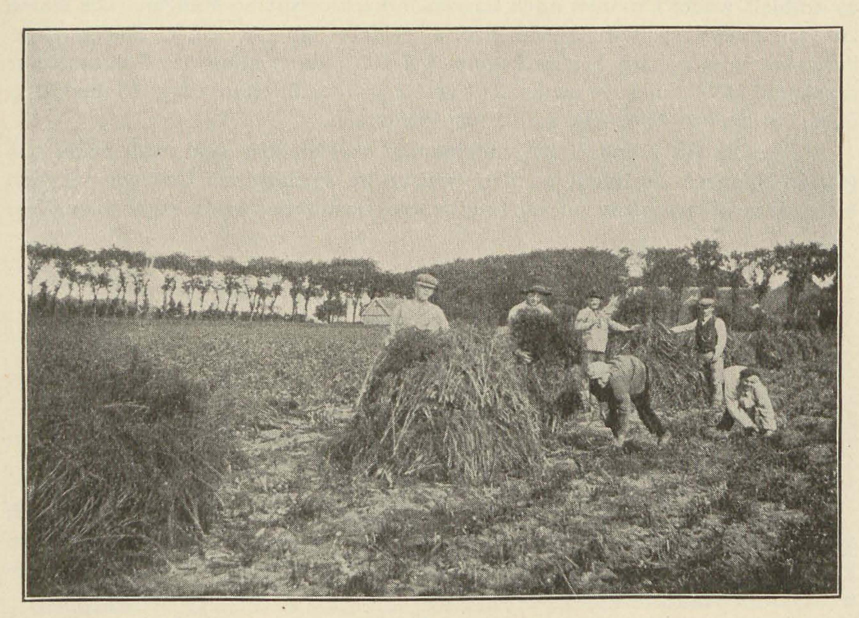


Fig. 29.
Zusammenbinden der Kümmelgarben (Holland).

weis dafür, daß bei der Oxydation des Kümmelöls an der Luft überhaupt ein Phenol gebildet wird.

Bildung des Kümmelöls in der Pflanze. Um einen Anhalt zu gewinnen, wie und in welcher Reihenfolge die Bildung der einzelnen Bestandteile des Kümmelöls in der Pflanze erfolgt, sind von Schimmel & Co.[3]) Kümmelpflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien destilliert und die erhaltenen Öle untersucht worden.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 32.
[2]) Flückiger, Arch. der Pharm. **222** (1884), 362.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 47.

Öl Nr. 1. Aus lang abgeschnittenen, teils blühenden und teils bereits Samen tragenden, frischen Pflanzen. d_{15° 0,882; $\alpha_D + 65^\circ 12'$; n_{D17° 1,48306.

Öl Nr. 2. Aus frischen Pflanzen desselben Schnitts, jedoch nach Entfernung der Blüten und Samen tragenden Dolden. d_{15° etwa 0,88 (wegen zu geringer Menge nicht genau bestimmt); $\alpha_D + 20^\circ 36'$; n_{D17° 1,5083.

Öl Nr. 3. Aus frischen abgeblühten Pflanzen im vorgerückteren Entwicklungsstadium, bei denen die Samen aber noch nicht völlig reif waren. d_{15° 0,9154; $\alpha_D + 63^\circ 6'$; n_{D17° 1,48825.

Das Öl Nr. 2 besaß einen sehr wenig an Kümmel erinnernden Geruch; es enthielt weder Limonen noch Carvon in nachweisbaren Mengen. Die kleine zur Untersuchung vorliegende Probe reichte nur zu einer Siedepunktsbestimmung aus; das Sieden begann bei 195°, dann stieg das Thermometer rasch auf 230°, und zwischen 230 und 270° destillierten etwa 65 bis 70 % über; im Kolben blieb ein verharzter Rückstand.

Die Öle Nr. 1 und 3, die miteinander vergleichbar sind, weil beide aus ganzen Pflanzen destilliert wurden, weisen im spezifischen Gewicht ziemlich bedeutende Unterschiede auf; die fraktionierte Destillation beider ergab folgendes:

	Nr. 1	Nr. 3
175 bis 178°	45 %	24,1 % (175–185°)
178 „ 185°	21 „	
185 „ 190°	4,5 „	17,8 „ (185–220°)
190 „ 220°	5,6 „	
220 „ 235°	4,8 „	46,6 „
235 „ 240°	6,4 „	5,5 „
240 „ 270°	9,2 „	6 „ (240–270° und Rückstand)
Rückstand und Verlust	3,5 „	

Der Destillationsrückstand beider Öle erstarrte kristallinisch und enthielt neben harzigen Produkten einen aus heißem Alkohol in weißen Schüppchen kristallisierenden, wahrscheinlich der Paraffinreihe angehörenden Kohlenwasserstoff vom Smp. 64°.

Der Unterschied zwischen beiden Ölen fällt sofort in die Augen; während bei Nr. 1 die Terpenfraktion überwiegt und die Carvonfraktion verhältnismäßig gering ist, tritt diese bei Nr. 3 in den Vordergrund. Es war denn auch nur möglich, aus der gesamten Carvonfraktion des ersten Öls etwa 0,2 g reines, kristallisiertes Carvoxim zu gewinnen, was für den sehr geringen Carvongehalt dieses Öls spricht; dagegen lieferte die entsprechende Fraktion von Nr. 3 Carvoxim in guter Ausbeute.

Das Ergebnis der fraktionierten Destillation scheint also darauf hinzuweisen, daß der Gehalt des Öls an Carvon um so geringer ist, in je früherem Entwicklungsstadium die Kümmelpflanze destilliert wird; er ist am höchsten in dem aus reifem Material destillierten Öl. Für den Terpengehalt ergibt sich dagegen das umgekehrte Verhältnis. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß sich in der Pflanze zuerst das Terpen und aus diesem der sauerstoffhaltige Bestandteil bildet.

In beiden Ölen ist in der von 240 bis 270° siedenden Fraktion ein Körper von ziemlich hohem spezifischen Gewicht enthalten, der im normalen Kümmelöl

fehlt. Diese Verbindung, die nicht die Eigenschaften eines Phenols besitzt und mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gibt, ist noch nicht rein dargestellt worden; über ihre Beziehung zu den anderen Bestandteilen des Öls herrscht völliges Dunkel.

Prüfung. Man begegnet im Handel häufig Kümmelölen, denen ein Teil des wertvollen Carvons entzogen ist, andrerseits findet man oft unter der Bezeichnung „Carvol" solche Öle, aus denen nur ein Teil, aber nicht alles Limonen entfernt ist.

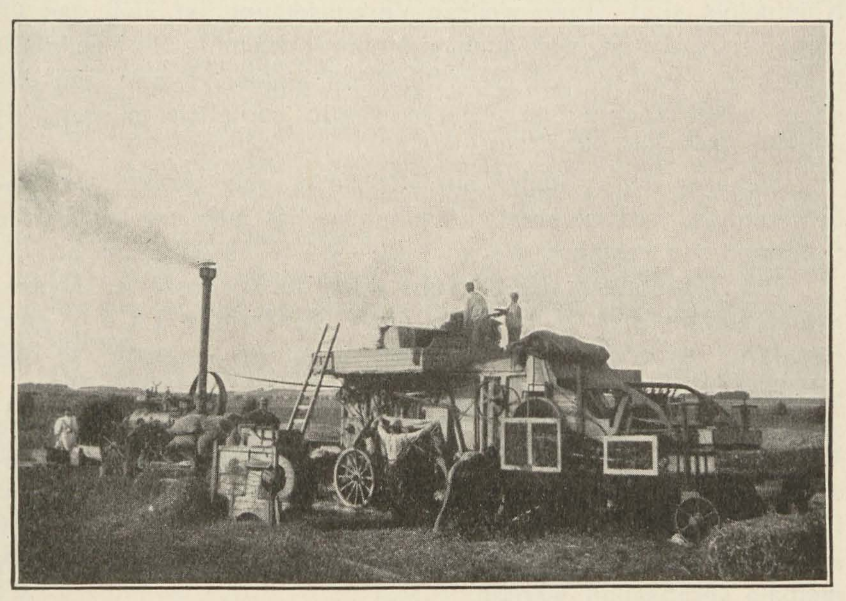


Fig. 30.

Dreschen des Kümmels im Felde (Holland).

Derartige Produkte sind leicht an ihrem abweichenden spezifischen Gewicht erkennbar. Bei der Begutachtung von „Carvol" ist außerdem die Löslichkeit in 50 %igem Alkohol zu berücksichtigen.

Der Carvongehalt und damit der Wert eines Kümmelöls ist aus seiner Dichte zu berechnen, wenn man die spezifischen Gewichte 0,964 für Carvon und 0,850 für Limonen (oder vielmehr für die nicht aus Carvon bestehenden Anteile) zu Grunde legt. Bezeichnet man mit a das spezifische Gewicht des zu untersuchenden Öls, mit b das spezifische Gewicht der einen Komponente (Limonen) und mit c die Differenz der spezifischen

Gewichte des Carvons (0,964) und Limonens (0,850), so erhält man die Menge der anderen Komponente (Carvon) x in Prozenten durch folgende Gleichung:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 100}{c}$$

Diese Bestimmungsmethode, die für praktische Zwecke vollständig hinreichend ist, beruht auf der nicht ganz richtigen Annahme, daß Carvon und Limonen die einzigen Bestandteile des Kümmelöls sind. Eine weitere Voraussetzung ist, daß das Öl nicht verfälscht ist, was auch mitunter vorkommt. So beschreibt J. Henderson[1]) ein Öl, dem Ricinusöl zugesetzt war, und das nach seiner Dichte 54 % Carvon hätte enthalten müssen; es enthielt aber nur 29 %.

Sicherer ist es daher auf alle Fälle, eine direkte Carvonbestimmung vorzunehmen. Als solche hat sich am besten die Sulfitmethode bewährt, die im I. Bd. S. 741 beschrieben ist.

Die Bestimmung des Carvons nach der verbesserten Hydroxylaminmethode (s. S. 52) gibt nach Schimmel & Co.[2]) gute Resultate, es erfolgt aber die Einwirkung nur langsam, so daß die Titration erst nach mehreren Stunden beendet ist.

Eine sowohl bei Kümmelöl wie bei Carvon oft vorkommende Verfälschung ist die mit Alkohol, durch die auch noch der Anschein erweckt wird, als ob der Verbraucher ein sehr leicht lösliches, für die Likörfabrikation besonders geeignetes Öl vor sich habe. Es sollte daher die Prüfung auf Alkohol (s. Bd. I, S. 789) niemals verabsäumt werden.

Ein Öl, das in den physikalischen Konstanten mit denen eines normalen Öls übereinstimmte, war mit Benzylbenzoat[3]), ein anderes mit Phthalsäureester[4]) verfälscht.

975. Ajowanöl.

Herkunft und Gewinnung. *Carum ajowan* Benth. et Hook. (*Ptychotis ajowan* DC.; *Carum copticum* Benth.) ist eine einjährige Umbellifere, die in Indien vom Pandschab bis Bengalen

---

[1]) Pharmaceutical Journal 82 (1909), 610.
[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1929, 152.
[3]) Ebenda 1925, 45.
[4]) Ebenda 1919, 35.

und bis Süd-Dekan kultiviert wird[1]). Sie wächst außerdem auch in Ägypten, Persien und Afghanistan[2]). Die braungrauen Früchte ähneln denen der Petersilie, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre rauhe Oberfläche und ihren abweichenden Geruch. Man kennt in Indien zwei Sorten. Die großfrüchtige, die im Kurnul-Guntakul-Distrikt gebaut wird und auch als Gartenpflanze in ganz Indien zu finden ist, dient fast ausschließlich für den einheimischen Konsum, der auf 10000 t jährlich geschätzt wird. Außer zur Destillation werden die Samen mit Pfeffer zusammen bei der Bereitung von Kuchen, der beim größten Teil der indischen Bevölkerung die Stelle des Brotes vertritt, sowie in der Eingeborenen-Medizin verwendet. Große Mengen dienen zur Herstellung des Curry-Gewürzes und des Kaumittels *„Pan supari"*. Die Samen fehlen in keinem Haushalt; sie werden gebraucht gegen Magen- und Darmschmerzen, Verdauungsbeschwerden und Blähungen.

Die zweite Sorte der Ajowansaat, die weniger ansehnliche Früchte besitzt und hauptsächlich ausgeführt wird, kommt meist aus Indore.

Die Pflanze heißt in Indien *„Ajwan, Ajwain, Omum"* oder *„Omam"*; die sich aus dem Öl abscheidenden Thymolkristalle führen in den Bazaren die Bezeichnung *„Ajwan Ka-phul"*, das heißt Blüte des Ajowan. Das Thymol und das Destillationswasser *(Omum water)* werden in Indien, ebenso wie das mit fettem Öl vermischte Ajowanöl, vielfach als Heilmittel, besonders gegen Cholera, angewendet.

In Indien werden die Samen in kleinen Destillationsanlagen, „Degs" (siehe die Abbildungen), auf Öl, Thymol und Wasser verarbeitet. Die Apparate unterscheiden sich von den zur Palmarosaölgewinnung gebräuchlichen hauptsächlich dadurch, daß das Übersteigrohr nicht aus Bambus, sondern aus Kupfer besteht. Eine moderne Fabrik in Gwalior stellte Thymol her, das während des Krieges auch ausgeführt wurde.

Die zerkleinerten Früchte geben bei der Destillation mit Wasserdampf 3 bis 4 % Öl, das ausschließlich zur Gewinnung

[1]) G. Watt, Dictionary of the economic products of India. Calcutta 1889. Bd. 2, S. 198.

[2]) J. C. Sawer, Odorographia. London 1894. Bd. 2, S. 150.

von Thymol diente. Der außerordentliche Fettreichtum der ausdestillierten und getrockneten Früchte macht diese zu einem vorzüglichen Mastfutter für das Vieh. Sie enthalten 15 bis 17 % Protein und 25 bis 32 % Fett[1]).

Vor einigen Jahren hat man versucht, die Ajowanpflanze auf den Seychellen und auf Montserrat anzubauen[2]). Die Kulturen dürften inzwischen wohl wieder aufgegeben sein, weil die Nachfrage nach den Samen sehr nachgelassen hat.

Ausfuhr. Die in Europa verarbeiteten Ajowanfrüchte sind ausschließlich indischer Herkunft und kommen meist über Bombay in den Handel. Als Hauptmarkt in Indien wird Marwar in Rajputana genannt.

Es wurden ausgeführt:

Jahr	Menge in t	Jahr	Menge in t
1919/20	27	1923/24	872
1920/21	490	1924/25	1941
1921/22	1102	1925/26	1982
1922/23	1388	1926/27	17

Die Ausfuhr, die gegenwärtig wegen der Herstellung des Thymols auf synthetischem Wege (s. Bd. I, S. 598) ganz aufgehört hat, ging größtenteils nach Deutschland.

Eigenschaften. Ajowanöl ist eine fast farblose oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit von ausgesprochenem Thymiangeruch und scharfem, brennendem Geschmack, aus der beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein Teil des in ihr enthaltenen Thymols auskristallisiert. d_{15° 0,910 bis 0,930; α_D schwach rechts, bis $+5^\circ$; n_{D20° 1,498 bis 1,504; Phenolgehalt (mit 5 %iger Natronlauge bestimmt) 45 bis 57 %; löslich in 1 bis 2,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil, Thymol (siehe Bd. I, S. 597), wurde in dem Öl von R. Haines[3]) und J. Sten-

[1]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **42** (1893), 52. — F. Honcamp u. T. Katayama, ebenda **67** (1907), 105. — F. Honcamp, Sächsische landwirtschaftl. Ztschr. **55** (1907), 953. — Siehe auch Rakusin u. Starobina, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **103** (1924), 103; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 147.

[2]) Bull. Imp. Inst. **16** (1918), 30. — Perfum. Record **10** (1919), 214; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 3; **1920**, 5.

[3]) Journ. chem. Soc. **8** (1856), 289; Jahresb. d. Chem. **1856**, 622.

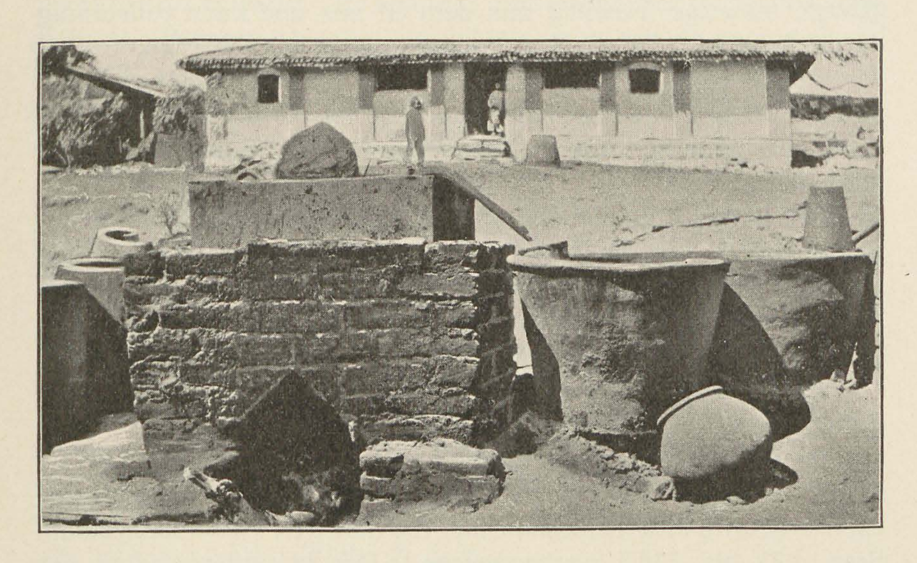


Fig. 31.
Indischer Ajowan-Destillationsapparat.

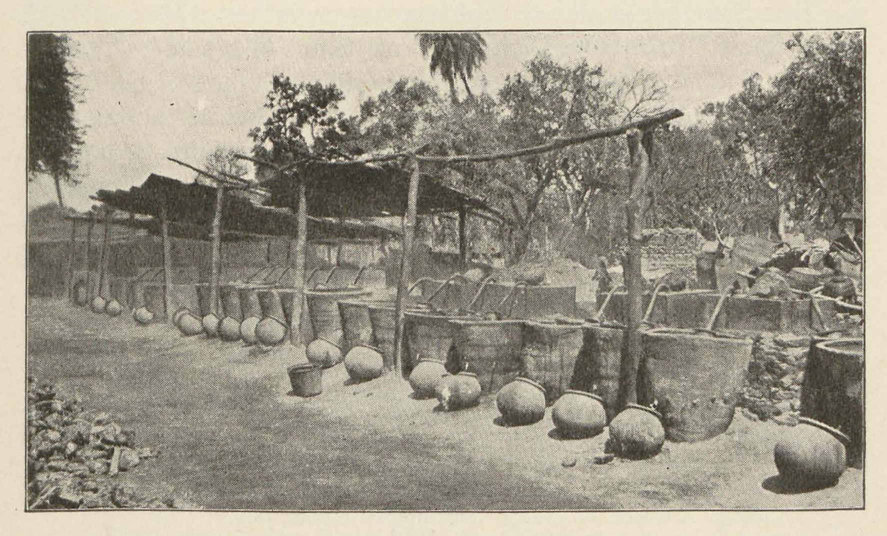


Fig. 32.
Indische Ajowan-Destillations-Anlage „Deg“ in Dhar bei Indore.

house[1]) fast gleichzeitig aufgefunden. Es kristallisiert, wie gesagt, teilweise freiwillig aus dem Öl aus und kann vollständig durch Ausschütteln mit Natronlauge abgetrennt werden.

Außer Thymol wurde von R. R. Sobti und P. Singh[2]) als zweites Phenol Carvacrol (Sdp. 236 bis 240° bei 746 mm; Nitrosoverbindung, Smp. 153°) nachgewiesen. Seine Menge ist aber nur gering.

Der übrige Teil des Öls, etwa die Hälfte, besteht aus Kohlenwasserstoffen, die im Handel unter dem Namen Thymen als Seifenparfüm verkauft werden.

Thymen ist ein Gemisch von Cymol[3]) und mehreren Terpenen, die von Schimmel & Co.[4]) näher untersucht worden sind.

In Arbeit genommen wurden 500 kg Thymen, das durch fraktionierte Destillation in 5 Teile zerlegt wurde.

Die Hauptmenge von Fraktion 1 siedete zwischen 170 und 175°. In den Anteilen, deren Siedepunkt bei 165 bis 170° lag, gelang es, α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°; Nitrolbenzylamin, Smp. 123 bis 124°) nachzuweisen. Der Hauptbestandteil der Fraktion war p-Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°; p-Propenylbenzoesäure, Smp. 159 bis 160°), das sich in allen Fraktionen des Thymens befand.

Der Siedepunkt der 3. Fraktion lag zwischen 179 und 181°. Sie enthielt Dipenten (Dichlorhydrat, Smp. 48 bis 49°; Nitrosochlorid, Smp. 104 bis 105°; Nitrolpiperidin, Smp. 152 bis 153°).

Die 5. Fraktion (Sdp. 179 bis 181°) gab ein bei 52° schmelzendes Chlorid. Es war nicht identisch mit dem vom Smp. 48 bis 49°, denn beide Chloride, in gleichen Mengen vermischt, schmolzen schon bei Handwärme. Wenn man aus beiden Chloriden mittels Anilin Salzsäure abspaltete, so gab nur der Kohlenwasserstoff aus dem Dihydrochlorid vom Smp. 48 bis 49° ein schön kristallisierendes Tetrabromid vom Smp. 123 bis 124°, das mit Dipententetrabromid keine Schmelzpunktserniedrigung verursachte; der Kohlenwasserstoff aus dem Dihydrochlorid vom Smp. 52° reagierte mit Stickoxyd unter Bildung von Terpinennitrosit vom Smp. 155°. Bei der Oxydation der Fraktion mit Permanganat entstand der

[1]) Liebigs Annalen **93** (1855), 269 und **98** (1856), 309.

[2]) Perfum. Record **14** (1923), 399.

[3]) Journ. chem. Soc. 8 (1856), 289; Jahresb. d. Chem. **1856**, 622.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 14.

Erythrit vom Smp. 236 bis 237°, der nach Wallach[1]) aus dem γ-Terpinen entsteht. Er spaltete, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Wasser ab, und es bildete sich ein Phenolgemisch, das aus gleichen Teilen Thymol und Carvacrol bestand. Man gelangt so auf synthetischem Wege von dem Thymen zum Thymol, dem Hauptbestandteil des Ajowanöls.

Das für α-Terpinen charakteristische Terpinennitrosit vom Smp. 155° konnte aus der Fraktion direkt nicht erhalten werden. Ebensowenig trat mit irgend einer Fraktion die Phellandrenreaktion ein. Phellandren, das einen Bestandteil des Ajowankrautöls bildet, ist also im Öl der Früchte nicht enthalten. Von den drei anwesenden Terpenen, α-Pinen, Dipenten und γ-Terpinen, überwiegt das letzte der Menge nach bei weitem.

Außer den erwähnten kommt nach Y. Murayama[2]) im Ajowanöl ein neues, Moslen (s. Bd. I, S. 335) genanntes Terpen vor, das von ihm vorher im Öl von *Mosla japonica* aufgefunden worden war, das aber nach neueren Untersuchungen wohl identisch mit γ-Terpinen ist. (Siehe S. 513).

976. Ajowankrautöl.

Ajowankrautöl ist von Schimmel & Co.[3]) destilliert worden. Die Ölausbeute des frischen, in Miltitz angebauten Krautes betrug 0,12 %. Das hellbraune Öl hatte ein spezifisches Gewicht von 0,8601 (15°) und eine optische Drehung von +0° 41'; es war löslich in etwa 6 Vol. 90 %igen Alkohols unter reichlicher Abscheidung von Paraffin. Im Gegensatz zu dem Öl der Früchte enthält das Ajowankrautöl nur sehr wenig Thymol (etwa 1 %). Von sonstigen Bestandteilen wurden geringe Mengen Phellandren nachgewiesen.

977. Persisches Cuminöl.

Nach E. M. Holmes[4]) stammten die persischen Cuminfrüchte, die seiner Zeit auf dem Londoner Markt angeboten wurden, von *Carum gracile* Lindl. (*C. nigrum* Royle). Sie werden von

[1]) Liebigs Annalen **362** (1908), 303.
[2]) Journ. pharm. Soc. Japan **1921**, Nr. 475.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 82.
[4]) Perfum. Record. **4** (1913), 43.

Bender Abbas und Buschir ausgeführt[1]) und in Bombay *„Zeerah Siah"* genannt, während dort die gewöhnlichen Cuminsamen von *Cuminum cyminum* als *„Zeerah Suffed"* bezeichnet werden. Ihre anatomischen Verhältnisse hat C. E. Sage[2]) studiert, der sowohl von den ganzen Früchten, wie auch von deren Querschnitt deutliche Abbildungen bringt, mit Hilfe deren sich die Drogen leicht unterscheiden lassen.

Der persische Cumin gab bei der Destillation 2 % Öl von den Eigenschaften: d 0,911, $\alpha_D + 7°$, n 1,4980. Es enthielt 18 % Aldehyde (nach der Bisulfitmethode bestimmt) und roch angenehmer als das gewöhnliche Cuminöl.

978. Öl von Carum copticum.

Carum copticum Benth. et Hook., nach P. Rovesti[3]) eine mit *Carum ajowan* Benth. et Hook. fast identische Umbellifere, ist in Eritrea und im ganzen Somali-Gebiet verbreitet. In Eritrea, wo man die Pflanze auch kultiviert und ihre Samen als Küchengewürz verwendet, wird sie *„àzmuth"*, in Tigre *„camùm"* genannt. Die aus Asmara von kultivierten Pflanzen stammenden Samen lieferten nach Rovesti 3,65 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{25°}$ 0,9252, $\alpha_{D23°} + 1° 28'$, $n_{D23°}$ 1,5085, löslich in 1,3 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 0,08, E. Z. 4,8. Das Öl enthielt 52 % Thymol, ferner wurden l-α-Pinen und p-Cymol nachgewiesen.

979. Öl von Ptychotis verticillata.

Ptychotis verticillata Duby (DC.) = *Ptychotis ammoides* L. = *Seseli verticillatum* Desf. = *Seseli corsicum* Link = *Apium ammi* Crantz[4]) ist eine einjährige Umbellifere, die im südlichen Europa von Portugal bis Griechenland und in Nordafrika vorkommt. So ist sie in Mittel- und Süditalien und in Istrien verbreitet; besonders reichlich findet sich die Pflanze auf Sizilien in den Distrikten von Palermo, Girgenti und Caltagirone. Wegen ihres an *Origanum siculum*[5]) erinnernden Geruches wird die

[1]) Dipl. and Cons. Rep. London No. 3951, 1908.
[2]) Perfum. Record 4 (1913), 46.
[3]) Annali di Chim. applic. 17 (1927), 554.
[4]) Nach den Angaben Moranis.
[5]) Nach dem *Index Kewensis* = *Origanum vulgare*.

Pflanze auch *„Rianeddo"*, das heißt kleiner Origanum, genannt. — Durch Wasserdampfdestillation der ganzen Pflanze mit den Samen erhielt V. Morani[1]) 0,809 % (auf die frische Pflanze bezogen) eines pomeranzengelben, thymianartig riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,92378, $\alpha_{D23°} + 5,11°$, $n_{D17°}$ 1,5027, löslich in 1,8 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 1,9, E. Z. 0. Das getrocknete und filtrierte Öl trübte sich beim Stehen und schied einen festen Körper ab. Phenolgehalt 42,3 % (mit 5 %iger Natronlauge bestimmt). Das Phenol bestand ausschließlich aus Thymol (Phenylurethan, Smp. 105,5 bis 106,5°).

980. Anisöl.

Oleum Anisi. — Essence d'Anis. — Oil of Anise.

Herkunft und Produktion. Die Anispflanze, *Pimpinella anisum* L., stammt aus dem Orient und ist jetzt nahezu in allen Erdteilen angebaut. Für den europäischen Markt liefern Deutschland, Skandinavien, Böhmen, Mähren, Frankreich, die Niederlande, Bulgarien, die Türkei, Cypern und Spanien die Anisfrucht.

Der zur Destillation verwendete Anis kam früher in erster Linie aus Rußland. Seit dem Kriege hat aber die Ausfuhr von dort völlig aufgehört. Der Anbau wurde dort besonders in den Gouvernements Woronesch[2]) (Bezirke Birjutsch, Ostrogoschsk und Waluiki), Kursk, Charkow, Chersson, Podolien und Taurien betrieben[3]).

Man verarbeitete einen Teil des geernteten Anis am Ort der Gewinnung auf Öl, der übrige wurde für den inländischen Bedarf und den Export nach dem Auslande verbraucht. Mittelpunkte für den Handel mit Anis waren die Vorstädte Krassnoje und Alexejewka (Gouvernement Woronesch). Mit dem Anisbau befaßten sich hauptsächlich die Bauern[2]).

---

[1]) Annali di Chim. applicata 8 (1924), 275.

[2]) Über den Anbau des Anis und den Handel im Woronescher Gouvernement findet sich eine eingehende Darstellung im Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 20.

[3]) Vgl. W. J. Kowalewski, Die Produktivkräfte Rußlands. Deutsche Ausgabe von E. Davidson. Leipzig 1898, S. 322; ferner das in russischer Sprache erschienene Werk von A. Bazaroff und N. Monteverte: Die wohlriechenden Pflanzen und die ätherischen Öle.

Eine Desjatine[1]) ergibt gewöhnlich 50 Pud[2]) und unter günstigen Witterungsverhältnissen bis 100 Pud Anis. Herrscht aber während der Blüte feuchtes, trübes Wetter, so sinkt der Ertrag auf 20 bis 25 Pud herab.

Anisöl hat gegen früher stark an Bedeutung verloren, besonders durch die Konkurrenz des billigeren und stets leicht zu beschaffenden Sternanisöles.

Da sich beide Öle nur schwer voneinander unterscheiden lassen und sie auch gleichwertig sind, so wird jetzt in verschiedenen Arzneibüchern — darunter auch in der VI. Aufl. des deutschen — unter *Oleum anisi* sowohl das eigentliche Anisöl, als auch das Sternanisöl verstanden.

Darstellung. Die Anisfrüchte verdanken ihren Geruch und Geschmack dem Gehalt an ätherischem Öl. Sie geben nur dann ihr flüchtiges Öl vollständig her, wenn sie in zerkleinertem Zustand zur Destillation gelangen.

Die bei den verschiedenen Sorten erzielten Ausbeuten sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Bulgarischer Anis	Ausbeute	2,4 %
Chilenischer „	„	1,9 bis 2,6 %
Italienischer (Bologna) Anis . .	„	3,5 %
„ (puglieser) „ . .	„	2,7 bis 3 %
Kleinasiatischer Anis	„	2,75 %
Mazedonischer „	„	2,2 %
Mährischer Anis	„	2,4 bis 3,2 %
Mexikanischer Anis	„	1,9 „ 2,1 %
Ostpreußischer „	„	2,4 %
Russischer Anis	„	2,2 bis 3,2 %
Spanischer „	„	3,0 %
Syrischer „	„	1,5 bis 6,0 %
Thüringischer Anis	„	2,4 %

Diese ziemlich beträchtlichen Unterschiede sind nicht immer auf die verschiedene Beschaffenheit der Früchte selbst, sondern vielfach auf die häufige, absichtliche oder unabsichtliche, manchmal bis 30 % betragende Vermischung mit Doldenteilen, fremden Samen, Erde und Steinchen zurückzuführen. In Rußland und in Mähren sollen in Größe und Farbe dem Anis sehr ähnliche Erd-

[1]) 1 Desjatine = 109,25 Ar.
[2]) 1 Pud = 16,38 kg.

klümpchen eigens zum Verfälschen fabriziert werden. Sie lassen sich leicht erkennen und trennen, wenn man eine Probe der Früchte in einem Reagensglas mit Chloroform oder konzentrierter Kochsalzlösung übergießt. Hierbei sinkt die Erde zu Boden, und die Früchte steigen an die Oberfläche.

Die Menge der anorganischen Beimischungen kann durch eine Aschenbestimmung (reiner Anis hinterläßt 7 bis 10 % Asche) ermittelt werden.

Der ausdestillierte Anis wird in besondern Apparaten[1]) getrocknet und als ein wegen seines hohen Protein- und Fettgehalts sehr geschätztes Kraftfuttermittel für das Vieh verkauft. Nach Analysen, die in der Königl. sächsischen Versuchsstation Möckern ausgeführt wurden, enthalten diese Anisrückstände 17 bis 19 % Protein und 16 bis 22 % Fett[2]).

Bemerkenswert ist die bei der Destillation auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung.

Eigenschaften. Anisöl bildet bei mittlerer Temperatur (oberhalb 20°) eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und reinem, intensiv süßem Geschmack. In der Kälte erstarrt es zu einer schneeweißen, kristallinischen Masse, die bei 15° oder darüber zu schmelzen beginnt und sich bei 18 bis 20° vollständig verflüssigt. Das Öl kann unter Umständen beträchtlich unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne daß es fest wird, und kann lange Zeit im Zustand der Überschmelzung verharren. Das Hineinfallen eines Stäubchens, die Berührung mit einem Anetholkristall, eine starke Erschütterung oder das Kratzen mit einem Glasstabe an der inneren Flaschenwand bewirkt dann ein plötzliches, mit erheblicher Temperatursteigerung verbundenes Kristallisieren der ganzen Flüssigkeit. Den höchsten Punkt, den ein hineingestelltes Thermometer erreicht, nennt man den Erstarrungspunkt.

---

[1]) Muspratt-Stohmann, Technische Chemie. IV. Aufl. Braunschweig 1888. Bd. 1, S. 67 bis 70.

[2]) Uhlitzsch, Rückstände der Fabrikation ätherischer Öle. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **42** (1893), 29. — F. Honcamp, Die Rückstände der ätherischen Ölfabrikation und ihr Wert als Futtermittel. Sächs. landwirtschaftl. Zeitschr. **55** (1907), 953. — Siehe auch Rakusin u. Starobina, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **103** (1924), 103; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 147.

Dieser gibt, da er von dem Anetholgehalt des Öls abhängig ist, einen guten Wertmesser für die Qualität des Öls ab. Er liegt zwischen 15 und 19°, bei guten Ölen nicht unter 18°. Die Ausführung der Erstarrungspunktsbestimmung, die bei Anisöl und Anethol wegen ihrer genauen Resultate der Schmelzpunktsbestimmung entschieden vorzuziehen ist, ist im ersten Band auf S. 706 ausführlich beschrieben.

Das spezifische Gewicht wird zweckmäßig an geschmolzenem Öl bei 20° bestimmt; $d_{20°}$ 0,980 bis 0,990. Die Ebene des polarisierten Lichts lenkt Anisöl schwach nach links ab, α_D bis — 1° 50′ (Unterschied von Fenchelöl und Fenchelstearopten, die das Licht nach rechts drehen); $n_{D20°}$ 1,552 bis 1,559. Von 90 %igem Alkohol sind zur vollständigen Lösung zwischen 1½ und 3 Vol. notwendig.

Die Anforderungen, die die 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches von 1926 an *Oleum anisi* (worunter sowohl das eigentliche Anisöl, wie das Sternanisöl gemeint ist) stellt, sind: $d^{20°}_{4°}$ 0,979 bis 0,989, α_D + 0,6 bis — 2°, Erstp. + 15 bis + 19°, löslich in 3 Volumen 90 %igen Alkohols.

Von Sternanisöl ist Anisöl höchstens durch den Geruch und den Geschmack zu unterscheiden. Die hierzu empfohlenen Reaktionen, die bei Sternanisöl in Bd. II, S. 569 besprochen sind, geben keine sicheren Resultate.

Eine einfach und schnell auszuführende Reaktion zur Unterscheidung von Anisöl und Sternanisöl will W. P. H. van den Driessen Mareeuw[1]) gefunden haben:

1. 10 ccm des Öls werden mit einer Lösung von 0,7 g Ferrocyankalium in 4 ccm Wasser, dann mit 10 ccm 10 %iger Salzsäure versetzt und geschüttelt. Bei Sternanisöl entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag, der sich nach dem Abfiltrieren und Abpressen zwischen Filtrierpapier als aus weißen Kristallen bestehend erweist, deren nadelförmige Struktur unter dem Mikroskop zu erkennen ist. Anisöl gibt bei der gleichen Reaktion nur eine opalisierende Flüssigkeit.

2. 10 ccm des Öls werden mit einer Lösung von 1,25 g Ferricyankalium in 4 ccm Wasser und mit 12,5 ccm 20 %iger Salzsäure in gleicher Weise behandelt. Der Reaktionsverlauf ist bei beiden Ölen entsprechend dem oben unter 1 beschriebenen.

[1]) Pharm. Weekblad **1927**, 189; nach Pharm. Ztg. **1927**, 373.

Die gebildeten Kristalle bestehen aus Cineoladditionsprodukten.

Wird Anisöl längere Zeit dem Licht oder der Berührung mit Luft (besonders im geschmolzenen Zustand) ausgesetzt, so vermindert sich sein Kristallisationsvermögen[1]) und schließlich erstarrt es überhaupt nicht mehr[2]). Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Oxydationsprodukten (Anisaldehyd, Anissäure und Di-p-methoxystilben, Smp. 214 bis 215°), sowie von Polymeren (Photoanethol), zurückzuführen. Gleichzeitig tritt eine Abnahme des Brechungsindex und eine Erhöhung des spezifischen Gewichts ein, die soweit gehen kann, daß das Öl schwerer als Wasser wird; auch wird das Öl dabei leichter in 90 %igem Alkohol löslich.

Läßt man Anisöl oder Sternanisöl oder Anethol (etwa 2 g) in einem Schälchen auf dem Wasserbad verdunsten, so bleibt ein verhältnismäßig großer, 9 bis 10 % betragender, nicht flüchtiger Rückstand. Dieser ist dickflüssig, geruchlos, schmeckt nicht mehr süß und besteht vermutlich größtenteils aus Photoanethol oder Di-p-methoxystilben, einem Körper, der sich nach den Untersuchungen von G. de Varda[3]) sowie von P. Hoering und K. P. Grälert[4]) durch die Einwirkung von Licht auf Anethol bildet[5]).

Eine im Londoner Imperial Institute[6]) untersuchte Probe von cyprischem Anis lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 2,8 % eines blaßgelben Öls: d_{15° 0,990, $\alpha_D \pm 0$, n_{D24° 1,557, löslich in 2,8 Vol. 90 %igen Alkohols, Erstp. 17,5°.

Aus Kalabrien stammendes Anisöl hatte nach A. Albricci[7]) folgende Konstanten: Erstp. + 15° 30′, d_{15° 0,9970, $\alpha \pm 0$, löslich in 3 Vol. 90 %igen Alkohols, V. Z. 10,96, V. Z. nach Actlg. 18,43, Aldehyde (als Citral berechnet) 1,25 %, Anethol 85 %.

Zusammensetzung. Anisöl besteht hauptsächlich aus zwei isomeren Verbindungen $C_{10}H_{12}O$, nämlich dem bei gewöhn-

---

[1]) Dies war schon zu Anfang des vorigen Jahrhunderts bekannt und findet sich erwähnt bei Hagen, Lehrbuch der Apothekerkunst. VI. Aufl. (1806), Bd. 2, S. 411.

[2]) Nach E. Grimaux verliert Anethol auch durch längeres Erhitzen seine Kristallisationsfähigkeit (Bull. Soc. chim. III. 15 [1896], 779).

[3]) Gazz. chim. ital. 21 (1891), I. 183; Berl. Berichte 24 (1891), Referate, 564.

[4]) Berl. Berichte 42 (1909), 1204.

[5]) Vgl. Bd. I, S. 605.

[6]) Bull. Imp. Inst. 15 (1917), 300.

[7]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 29.

licher Temperatur festen Anethol und dem flüssigen Methylchavicol[1]).

Das 80 bis 90 % des Anisöls ausmachende Anethol ist der Träger der charakteristischen Eigenschaften des Öls und deshalb sein wertvollster Bestandteil. Es bildet schneeweiße Blättchen und Schuppen und schmilzt bei 22,5° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden, optisch inaktiven Flüssigkeit von reinem Anisgeruch und intensiv süßem Geschmack. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,984 bis 0,986 bei 25°.

Methylchavicol ist ebenfalls optisch inaktiv und riecht anisartig, ohne jedoch den süßen Anisgeschmack zu besitzen. Die Eigenschaften und charakteristischen Derivate von Methylchavicol und Anethol sind in Bd. I, S. 603 und 604 beschrieben.

Auf Grund einer Untersuchung, die, wie sich herausstellte[2]), mit einem stark mit Fenchelöl verfälschten Anisöl ausgeführt worden war, hatten G. Bouchardat und E. J. Tardy[3]) das Vorkommen von Fenchon im Anisöl behauptet. Später hat Tardy[4]) die Untersuchung an einem einwandfreien Material russischer Herkunft wiederholt und ebenso wie Schimmel & Co. festgestellt, daß Fenchon im Anisöl nicht vorkommt.

Ein weiterer Bestandteil ist nach Bouchardat und Tardy[3]) sowie nach Tardy[4]) ein von ihnen Anisketon genannter Körper. Er wird folgendermaßen charakterisiert: bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 263°, $d_{0°}$ 1,095; Smp. des Semicarbazons 182°. Der Geruch des Ketons erinnert etwas an Bittermandelöl. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und oxydiert sich an der Luft zu Essigsäure und Anissäure. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Aus diesem Grunde erteilt Tardy dem Keton die Formel $C_6H_4(OCH_3)CH_2COCH_3$. Seine Eigenschaften stimmen mit denen des von A. Béhal und M. Tiffeneau[5]) erhaltenen p-Methoxyphenylacetons überein; die

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 6. Bouchardat u. Tardy bestätigten später das Vorkommen von Methylchavicol (Estragol) im russischen Anisöl. (Compt. rend. **122** [1896], 624.)

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 7.

[3]) Compt. rend. **122** (1896), 198. — Bull. Soc. chim. III. **15** (1896), 612.

[4]) Thèse pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris, S. 11 (1902).

[5]) Bull. Soc. chim. III. **25** (1901), 275.

Oxime beider schmelzen bei 72°. Ferner hat das von P. Toennies[1]) aus Anethol erhaltene Keton $C_6H_4(OCH_3)CH_2COCH_3$ ebenso wie das Anisketon den Siedepunkt 264°.

Im Vorlauf des Anisöls sind neben Acetaldehyd übelriechende, schwefelhaltige Produkte, möglicherweise auch ganz kleine Mengen von Terpenen enthalten. Inwieweit diese Körper auf die die Anissaat stets begleitenden Verunreinigungen zurückzuführen sind, mag dahingestellt bleiben.

Verfälschung und Prüfung. Die bisher beobachteten gröberen Verfälschungen des Anisöls bestanden in Zusätzen von Terpentinöl, Cedernholzöl, Copaiva- und Gurjunbalsamöl, Spiritus, Walrat und fettem Öl. Alle diese Verfälschungsmittel werden bei der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie spezifisches Gewicht, Drehungsvermögen, Löslichkeit und Erstarrungspunkt entdeckt.

Besonders häufig war früher das Verschneiden des Anisöls mit Fenchelöl oder Fenchelstearopten, von dem aber selbst kleine Mengen durch ihre Rechtsdrehung im Polarisationsapparat erkannt werden. Rechtsdrehende Anisöle sind daher unter allen Umständen zurückzuweisen.

Bei der Probeentnahme zur Untersuchung ist darauf zu achten, daß das Öl zuvor vollkommen geschmolzen und zu einer durchweg homogenen Flüssigkeit gemischt war.

Es sei hier nochmals auf die unter „Eigenschaften" auf Seite 505 beschriebenen Veränderungen hingewiesen, die ein normales Öl bei sorgloser Aufbewahrung erleiden kann, und die bei der Begutachtung von Anisöl unter Umständen mit in Betracht zu ziehen sind.

Das beste Kriterium für die Güte des Anisöls ist sein Erstarrungspunkt, der normal zwischen 15 und 19° liegt.

981. Pimpinellwurzelöl.

Das Öl der weißen, offizinellen Pimpinellwurzel von *Pimpinella saxifraga* L. (Ausbeute 0,025 %) ist eine goldgelbe, durchdringend und unangenehm riechende, einigermaßen an Petersiliensamenöl erinnernde Flüssigkeit von widerlich bitterem,

[1]) Berl. Berichte 20 (1887), 2984.

kratzendem Geschmack[1]. d_{15° 0,959. Es beginnt bei 240° zu sieden, dann steigt das Thermometer bis gegen 300°; auch noch über 300° geht ein Teil über, allerdings unter starker Zersetzung[2].

Das Öl der schwarzen Pimpinellwurzel, *Pimpinella nigra* Willd. (Ausbeute 0,38 %), ist hellblau, schwimmt auf Wasser und riecht weniger penetrant als das vorhergehende. Es wird im Sonnenlicht selbst in verschlossenen Gefäßen in einigen Wochen grün[3].

982. Öl von Sium cicutaefolium.

Aus dem frischen Kraut der in Süd-Dakota wachsenden *Sium cicutaefolium* Gm. erhielt F. Rabak[4] 0,5 % ätherisches Öl. Es war hellgelb von Farbe, hatte einen stark kümmelartigen, zu gleicher Zeit an Terpentinöl erinnernden Geruch und war trübe löslich in 6 Vol. 90 %igen Alkohols; d_{22° 0,8447; $\alpha_D + 63^\circ 40'$; S. Z. 0; E. Z. 33, entsprechend 11,55 % Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$. Das acetylierte Öl zeigte gegenüber dem ursprünglichen keine Zunahme der Esterzahl, so daß freie Alkohole nicht zugegen sind. Die starke Rechtsdrehung deutete auf die Anwesenheit von d-Limonen. Sowohl mit Fuchsinlösung wie mit Silbernitrat wurde eine Aldehydreaktion erhalten.

983. Öl von Sium latifolium.

Aus den zermahlenen Samen von *Sium latifolium* L. gewann G. W. Pigulewski[5] 6 % eines 80 % Limonen enthaltenden, rechtsdrehenden ($[\alpha]_D + 98^\circ$) Öls. — Der Autor hat die Beobachtung gemacht, daß Öle mit überwiegendem Kohlenwasserstoffgehalt aus tiefer liegenden, die Sauerstoff enthaltenden Ölanteile aus Harzgängen an der Oberfläche stammen.

---

[1] L. F. Bley, Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **12** (1826), II. 63.
[2] Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 37.
[3] L. F. Bley, Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **13** (1826), II. 43.
[4] Midland Drugg. and pharm. Review **43** (1909), 5.
[5] Journ. russ. phys.-chem. Ges. **56** (1922), 296. Nach Chem. Zentralbl. **1923**, III. 1028.

984. Silauöl.

Die Früchte[1]) der in Deutschland wildwachsenden Umbellifere *Silaus pratensis* Besser geben bei der Destillation 1,4 % Öl, das im Geruch lebhaft an Estragon erinnert. Es scheidet in der Kälte ein Stearopten in Gestalt feiner Nädelchen ab. d_{15° 0,982; $\alpha_D + 0° 7'$; V. Z. 20,8.

985. Öl von Seseli Bocconi.

Aus *Seseli Bocconi* Gussone (*Bubon siculus* Spr.; *Crithmum siculum* Boccone) destillierten L. Francesconi und E. Sernagiotto[2]) 0,295 % ätherisches Öl von der Dichte 0,8475 (27°). Bei der näheren Untersuchung des Öls ergab sich, daß als Hauptbestandteile l-Pinen und β-Phellandren anzunehmen sind. Die Wurzeln enthalten nur wenig Öl.

986. Öl von Seseli dichotomum.

W. Nilow[3]) destillierte aus dem verblühenden Kraut von *Seseli dichotomum* ein Öl von folgenden Eigenschaften: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,8754, α_D — 5,5°, n_D 1,4775, S. Z. 5,34, E. Z. 15,78, E. Z. nach Actlg. 40,1. Es besteht zu 95 % aus α-Pinen (Nitrosochlorid, Pinonsäure) und β-Pinen (Nopinsäure).

987. Seefenchelöl.

Herkunft. Der an den gesamten Mittelmeerküsten und an der atlantischen Küste Frankreichs bis nach England verbreitete See- oder Meerfenchel *Crithmum maritimum* L. (*Cachrys maritima* Spr.) enthält in allen seinen Teilen in wechselnden Mengen ätherisches Öl, dessen Eigenschaften je nach Bodenbeschaffenheit und Standort der Pflanzen sehr verschieden sind.

Die Ursache dieser Abweichungen haben M. Delépine und G. de Belsunce[4]) zu ermitteln unternommen.

Zuerst untersuchten sie das Öl von Seefenchel, der in der Umgebung von Batz (Loire-Inférieure) an der Küste in Spalten von Granitfelsen gewachsen

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 59.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), 20, II. (1911), 481; Chem. Zentralbl. 1912, I. 422.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 60 (1928), 1575; Chem. Zentralbl. 1929, I. 2710.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. 23 (1918), 24.

war. Die in den Spalten befindliche Erde war außerordentlich kalkarm, die Pflanzen hatten sich nur kümmerlich entwickelt und waren kaum 20 cm hoch geworden, während die Höhe von normal entwickeltem Seefenchel bis zu 50 cm beträgt. Der Aschengehalt dieser Pflanzen war jedoch derselbe wie der von früher auf Kalkfelsen in der Charente-Inférieure gesammeltem Material, der Gehalt der Asche an Calcium dagegen war sehr niedrig: die Asche der trocknen Seefenchelstengel der Charente-Inférieure enthielt 2 %, die von Batz nur 0,26 % Calcium. Dennoch war der Ölgehalt des von beiden Orten stammenden Materials gleich groß, und die spezifischen Gewichte der verschiedenen Öle zeigten nur unbedeutende Unterschiede, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Ölausbeuten aus Seefenchel verschiedener Herkunft.

		Charente-Inférieure	Batz	Charente-Inférieure	Batz
	Sammelzeit:	28. 8. 08	31. 8. 13	15. 9. 08	14. 9. 13
Dolden	Ölausbeute aus 1 kg frischem Material	8,0 g	8,0 g	7,0 g	7,6 g
Beblätterte Stengel	Ölausbeute aus 1 kg frischem Material	1,5 „	1,4 „	1,5 „	—
Dolden	Spez. Gewicht	0,973	0,963	0,966	0,946
Beblätterte Stengel	„ „	1,052	1,007	1,049	—
Dolden	$[\alpha]_D$	6,1°	7,1°	6,2°	6,7°
Beblätterte Stengel	„	7,2°	10,7°	6,7°	—[1]

Ganz anders war das Resultat mit Seefenchel, der auf Kalkfelsen der Mittelmeerküste bei Cap Ferrat (Alpes-Maritimes) gewachsen war:

	Sammelzeit:	13. 10. 13	25. 10. 13
Dolden	Ölausbeute	5,2 g	5,6 g
Beblätterte Zweige	„	1,8 „	2,2 „
Dolden	Spez. Gewicht	0,891	0,886
Beblätterte Zweige	„ „	0,882	0,881
Dolden	$[\alpha]_D$	4,2°	4,9°
Beblätterte Zweige	„	4,7°	4,0°

Angesichts dieser Resultate wurde am 25. 10. 13 auch Material in Cran-aux-Oeufs in der Nähe von Cap Gris-Nez gesammelt. Die Pflanzen waren ziemlich klein, nicht über 20 cm hoch und hatten nur wenig Früchte angesetzt. Das Destillationsergebnis war folgendes:

	Ausbeute	Spez. Gewicht	$[\alpha]_D$
Dolden	8,9 g	0,991	4,0°
Beblätterte Stengel	3,3 „	1,087	4,14°
Wurzeln	2,6 „	1,125	1,0°

Schließlich wurde nochmals Seefenchel von der Mittelmeerküste (Fort Carré bei Antibes) destilliert. Die Pflanzen waren am 10. 11. 13 gesammelt worden:

	Ausbeute	Spez. Gewicht	$[\alpha]_D$
Dolden	3 g	0,902	—
Stengel und Blätter	1,5 „	0,882	5,1°
Wurzeln	0,5 „	0,895	—

[1]) Die Drehungsrichtung ist nicht angegeben.

Eine Sendung aus Biarritz war beinahe unbrauchbar: Stengel und Blätter lieferten Öl von der Dichte 0,974.

Es hat sich also herausgestellt, daß die Mittelmeerpflanzen weniger Öl enthalten als die der Küste des Atlantischen Ozeans oder des Ärmelkanals. Das Öl der Mittelmeerpflanzen ist spezifisch leichter infolge des geringeren Gehalts an Apiol.

Über den Gehalt der Pflanzen an Trockensubstanz, an Asche und den Gehalt der Asche an Calcium gibt folgende Tabelle Auskunft:

Gehalt des Seefenchels verschiedener Herkunft an Trockensubstanz.

Herkunft	Trocken-substanz	Aschengehalt der bei 105° getrockneten Pflanze	Calciumgehalt der Asche
Charente-Inférieure	11,9 %	17,6 %	2,13 %
Batz	—	20,0 %	0,26 %
Cap Ferrat (I)	11,7 %	23,6 %	2,77 %
Cap Ferrat (II)	10,9 %	30,0 %	2,60 %
Cran-aux-Oeufs	11,9 %	25,0 %	1,84 %
Antibes	10,5 %	24,8 %	2,23 %
Biarritz	11,5 %	30,0 %	1,64 %

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Öle aus Pflanzen von der Mittelmeerküste einerseits und der am atlantischen Ozean gewachsenen andrerseits veranlaßten M. Delépine und A. Longuet[1]), durch Vegetationsversuche die Frage zu entscheiden, ob die in den verschiedenen Distrikten wachsenden Pflanzen als Varietäten anzusehen sind oder nicht. Sie schlossen aus den Versuchsergebnissen, daß hier verschiedene Varietäten nicht vorliegen.

Was die von andern Autoren festgestellten Ausbeuten anbetrifft, so hat F. Borde[2]) aus der nach fast beendeter Blüte gesammelten Pflanze in der ersten Hälfte des August aus Blättern und Stielen 0,3 %, aus Früchten 0,7 %, in der zweiten Hälfte des August 0,15 und 0,8 % und um Mitte September 0,154 und 0,7 % ätherisches Öl destilliert. Aus der von der Insel Sardinien stammenden ganzen Pflanze gewannen L. Francesconi und E. Sernagiotto[3]) 0,16 % Öl.

---

[1]) Bull. Soc. chim. IV. **37** (1925), 723.

[2]) Bull. Sciences pharmacol. **16** (1909), 132; Chem. Zentralbl. **1909**, I. 1566. — Ältere Literatur: G. Lavini u. H. Hérouard, Mem. della Reale Acc. delle Scienze di Torino **25**, 13; Journ. de Pharm. et Chim. IV. **3** (1866), 324.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **22**, I. (1913), 231, 312, 382; Chem. Zentralbl. **1913**, I. 1685, 1686, 1687.

Eigenschaften. Die Eigenschaften der von Delépine und de Belsunce hergestellten Öle sind bereits oben aufgeführt.

Borde[1]) fand bei Öl aus Blättern und Stielen: $d_{4°}$ 1,0374 bis 1,0519, α_D[2]) 6° 42′ bis 8° 15′, bei Öl aus frischen Früchten: $d_{4°}$ 0,9661 bis 0,9730, α_D[2]) 5° 27′ bis 6° 12′, bei Öl aus trocknen Früchten: $d_{4°}$ 0,9581, α_D[2]) 8° 9′.

Das von Francesconi und Sernagiotto[3]) untersuchte sardinische Öl hatte die Konstanten: $d_{29°}$ 0,9816, $[\alpha]_D + 3{,}18°$, n_D 1,4978, V. Z. 6,5, E. Z. nach Actlg. 11,24.

Ein in Südfrankreich gewonnenes Öl aus ganzen Pflanzen, die am Strande von Biot (Alpes-Maritimes) gesammelt worden waren, und an dem Richter und Wolff (s. unter „Zusammensetzung") ihre Untersuchungen über das Crithmen ausführten, verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8780, $\alpha_D + 4° 4′$, $n_{D20°}$ 1,48296, S. Z. 0,4, E. Z. 8,4, E. Z. nach Actlg. 15,8, löslich in 4,3 Volumen u. m. 90 %igen Alkohols[4]).

Zusammensetzung. Nach M. Delépine[5]) enthält das französische Seefenchelöl d-Pinen (Terpinhydrat, Smp. 116°; Pinenchlorhydrat, Smp. 130°), ein Terpen, das im italienischen Öl nicht nachgewiesen ist; dieses enthält dafür, im Gegensatz zum französischen, β-Phellandren (Überführung des Nitrosochlorids in $\Delta^{1,5}$-Dihydrocuminaldehyd)[6]). Einen Bestandteil beider Öle bildet das p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 157°; p-Toluylsäure, Smp. 177°)[5]).

Charakteristisch für beide Öle ist ein von Francesconi und Sernagiotto[3]) „Crithmen" genanntes Terpen, für das sie eine Formel aufstellten, die im I. Bande auf S. 334 wiedergegeben ist. Die Existenz dieses Crithmens wird aber durch eine Arbeit von F. Richter und W. Wolff[6]) sehr stark in Frage gestellt. Diese Forscher untersuchten ein aus wildwachsendem Fenchel destilliertes, an Terpenen reiches Öl, dessen Konstanten unter „Eigenschaften" aufgeführt sind. 190 g des Öles gaben nach

[1]) Siehe Note 2, S. 511.
[2]) Das Vorzeichen (+ oder —) fehlt im Original.
[3]) Siehe Note 3, S. 511.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 95.
[5]) Compt. rend. **150** (1910), 1061. — Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 468.
[6]) Berl. Berichte **60** (1927), 477.

7-maligem Fraktionieren etwa 65 g „Crithmen“ (Sdp. 69 bis 73° [20 mm]; $d_{16°}^{16°}$ 0,8515; α_D + 2,5° [im 100 mm-Rohr]; $n_{D18°}$ 1,4785; Nitrosochlorid, Smp. 111°, übereinstimmend mit den Angaben von Longuet[1]). Aus dem Nitrosochlorid wurde mittels Natriums in Äthylalkohol 2-Azoxy-p-cymol (Sdp. 52 bis 53°) gewonnen. Bei der Oxydation des Crithmens nach der von Wallach für γ-Terpinen gegebenen Vorschrift mit Permanganat erhielt man den Erythrit des γ-Terpinens (Smp. 235°), der mit synthetisch gewonnenem Erythrit keine Schmelzpunktsdepression gab. Demnach war die Anwesenheit von γ-Terpinen im Seefenchelöl bewiesen. Auch aus dem Terpinen der höchstsiedenden Anteile des Thymens aus Ajowanöl gewannen die Autoren ein Nitrosochlorid (Smp. 111°), das keine Depression mit dem Nitrosochlorid aus Seefenchelöl ergab. Diese Befunde deuteten auf die Identität von γ-Terpinen mit Crithmen und also auch mit Moslen hin, zumal alle Öle, in denen man bisher Crithmen und Moslen nachgewiesen hatte, auch γ-Terpinen enthalten. Demnach wäre die für Crithmen aufgestellte Formel nicht aufrecht zu erhalten[2]). Die Tatsache, daß man aus synthetischem γ-Terpinen kein Nitrosochlorid erhalten kann, erklären die Verfasser mit der Uneinheitlichkeit dieses Präparates. — Ferner weisen sie darauf hin, daß die Baeyersche Chromschwefelsäure-Reaktion auf Terpinen[3]), die so wohl beim Crithmen als auch bei der Terpinenfraktion des Ajowanöls nicht erfolgt, nur für α-Terpinen charakteristisch zu sein scheint.

Die Angabe Delépines von dem Vorkommen von Dipenten im Seefenchelöl ist nach Delépine und de Belsunce[4]) irrtümlich.

In dem von 210 bis 214° siedenden Anteil fand Delépine Thymolmethyläther, eine Verbindung, die man bisher ebensowenig wie andre Äther des Thymols in ätherischen Ölen beobachtet hatte, während die des Carvacrols häufig vorkommen. Durch Behandlung dieses Methyläthers mit Bromwasserstoffsäure in eisessigsaurer Lösung erhielt er Thymol. Außerdem enthält diese Fraktion noch geringe Mengen andrer Körper, so Phenole, eine hochmolekulare Fettsäure und einen nach Rosen riechenden

---

[1]) Bull. Sciences pharmacol. **32** (1925), 65; Chem. Zentralbl. **1925**, I. 1985.

[2]) Vgl. Bd. I, S. 335, Anm. 2.

[3]) Berl. Berichte **27** (1894), 815.

[4]) *Loc. cit.*

Alkohol, doch mußte der kleinen Quantität wegen auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden.

Als wichtigsten Bestandteil des französischen Öls konnte Delépine[1]) Dillapiol nachweisen, das folgende Konstanten zeigte: Sdp. 294 bis 295° (korr.) unter geringer Zersetzung, 157 bis 158° (korr. bei 13 mm Druck), $d_{4°}^{13°}$ 1,1644, $n_{D25°}$ 1,52778, Mol.-Refr. gef. 59,20, ber. 58,28. Zur näheren Charakterisierung stellte er die bei 110° schmelzende Tribromverbindung, $C_{12}H_{13}BrO_4Br_2$, dar, und außerdem führte er das Dillapiol durch Behandlung mit Natriumäthylat in das bei 44° schmelzende Dillisoapiol über. Aus dieser Verbindung erhielt der Autor durch Oxydation mit Jod und Mercurioxyd Dimethoxy-2,3-methylendioxy-4,5-hydratropaaldehyd, $C_9H_9O_4 \cdot CH(CH_3)CHO$, eine bei 189° (17 mm Druck) siedende Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: $d_{4°}^{17°}$ 1,2407, $n_{D25°}$ 1,53191, Mol.-Refr. gef. 59,79, ber. 58,96, Smp. des Oxims 102°, des Semicarbazons 148°. Durch Oxydation mit Silberoxyd entstand die zugehörige Säure $C_9H_9O_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ vom Smp. 119°.

Der Gehalt der verschiedenen Öle an Dillapiol wechselt nach Delépine und de Belsunce außerordentlich, wie aus folgender Übersicht ersichtlich ist:

Gehalt des Seefenchels verschiedener Herkunft an Dillapiol.

Herkunft	Pflanzenteil	d	Dillapiolgehalt
Mittelmeer	Dolden	0,890	8 %
	Beblätterte Stengel	0,882	4 %
Batz	Dolden	0,946	28 %
Cran-aux-Oeufs	Dolden	0,991	40 %
	Beblätterte Stengel	1,087	67 %
	Wurzeln	1,125	90 %
Biarritz	—	0,974	40 %

Dillapiol ist ebenfalls im italienischen Öl enthalten. Ein aus den hochsiedenden Anteilen isoliertes Paraffin vom Smp. 63° ist den Ölen beider Herkunft eigen. Die physiologische Wirkung des Öls hat J. Chevalier[2]) studiert.

[1]) Compt. rend. **149** (1909), 215. — Vgl. auch F. Borde, Étude pharmacognosique du *Crithmum maritimum* L. Lons-le-Saunier 1910.

[2]) Compt. rend. des séances de la Soc. de Biologie **68** (1910), 306; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 111.

988. Fenchelöl.

Oleum Foeniculi. — Essence de Fenouil. — Oil of Fennel.

Herkunft. Der Fenchel, *Foeniculum vulgare* Mill. (*F. capillaceum* Gilibert; *Anethum foeniculum* L.), ist eine stattliche Doldenpflanze, die teils ihrer eßbaren Wurzel, hauptsächlich aber ihrer vielfach verwendeten Früchte wegen in Deutschland (Umgegend von Lützen), Mähren, Galizien, der Bukowina, der Moldau, in Rumänien, Bessarabien, Podolien und Mazedonien, in Frankreich[1]) und Italien, in Indien und Japan und vielen andern Ländern angebaut wird. Das Gebiet, das die Hauptmenge des für die Öldestillation dienenden Fenchels liefert, umfaßt die aneinander stoßenden Grenzdistrikte von Galizien, der Bukowina, der Moldau, von Bessarabien und Podolien. Die Verladestation für die rumänischen und südrussischen Distrikte ist Nowo-Seliza am Pruth, für das südliche Galizien Skala am Zbrucz, einem Nebenfluß des Dnjester. Die Früchte des in den einzelnen Ländern erzeugten Fenchels zeigen nicht nur in ihrem Äußeren[2]), in Bau[3]), Größe und Farbe starke Abweichungen, sondern auch in der Zusammensetzung der aus ihnen hergestellten Öle so große Verschiedenheiten, wie es wohl kaum bei den Varietäten einer andern Pflanze der Fall ist.

Das Öl des Lützener[4]), des rumänischen, galizischen, mährischen und japanischen Fenchels ist durch das bitter schmeckende Fenchon ausgezeichnet, das mit dem Anethol zusammen den charakteristischen Fenchelgeruch erzeugt. Fenchon fehlt im süßen oder römischen (französischen) und im mazedonischen Fenchel, Anethol hingegen ist im wildwachsenden Bitterfenchel gar nicht oder nur spurenweise vertreten.

---

[1]) Seit einigen Jahren hat nach H. Blin (Parfum. moderne; Perfum. Record 9 [1918], 275) der Fenchelanbau in Frankreich, hauptsächlich im Dép. Gard, einen großen Aufschwung genommen. Der dort erzeugte Fenchel, der den Bedarf Frankreichs nicht annähernd deckt, wird ausschließlich im Lande selbst verbraucht.

[2]) Die Beschreibung und Abbildung der einzelnen Fenchelsorten des Handels gibt J. C. Umney: The commercial varieties of fennel and their essential oils. Pharmaceutical Journ. 58 (1897), 225.

[3]) Vgl. C. Hartwich u. A. Jama, Beiträge zur Kenntnis des Fenchels. Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 396.

[4]) Den deutschen Fenchelbau behandelt ein Aufsatz von E. Schmidt, Heil- u. Gewürzpfl. 9 (1926), 62; Bericht von Schimmel & Co. 1927, 50.

In den einzelnen Fenchelölen finden wir die verschiedensten Terpene. Lützener Fenchelöl enthält Pinen und Dipenten, wilder Bitterfenchel Phellandren und mazedonischer Fenchel endlich Limonen. Hieraus geht hervor, daß unter dem Namen Fenchelöl Öle von ganz verschiedenen Eigenschaften verstanden werden.

Im folgenden soll als „Fenchelöl" das gewöhnliche Fenchelöl des Handels oder *Oleum Foeniculi* des deutschen Arzneibuchs, wie es durch Destillation des Lützener, rumänischen, mährischen und galizischen Fenchels gewonnen wird, bezeichnet werden.

Gewinnung. Zur Herstellung von Fenchelöl in Deutschland wird gegenwärtig hauptsächlich rumänischer Fenchel verwandt[1]. Die Ausbeute hängt hauptsächlich von dem Reinheitsgrad der Früchte ab. Sie wird besonders durch die meist absichtlich beigemengten Erdteile, die beim galizischen Fenchel manchmal bis über 30 % betragen, beeinflußt. Die als Verfälschungen von C. Hartwich und A. Jama[2] genannten Früchte von *Meum athamanticum* Jacq. dürften im Großhandel nicht vorkommen.

Bei der Destillation der zerquetschten Früchte werden aus den hauptsächlichsten Sorten die folgenden Ausbeuten erhalten:

1. Sächsischer Fenchel (Lützen)	Ausbeute	4,4 bis 5,5 %
2. Galizischer „ . . .	„	4 bis 6 %
3. Mährischer „ . . .	„	4 %
4. Rumänischer „ . . .	„	4,4 bis 4,9 %

Die Destillationsrückstände, die ein wertvolles Viehfutter (vgl. unter Kümmelöl S. 483) geben, enthalten nach dem Trocknen 14 bis 22 % Protein und 12 bis 18,5 % Fett[3].

Eigenschaften. Fenchelöl bildet bei mittlerer Temperatur eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem eigentümlichen Fenchelgeruch und campherartigem, zuerst süßem, dann bitterem Geschmack. d_{15° 0,965 bis 0,977; α_D + 11 bis + 20°, selten bis + 24°; n_{D20° 1,528 bis 1,539; der Erstarrungspunkt eines guten Fenchelöls, der in der auf S. 707 des I. Bandes beschriebenen Weise bestimmt wird, liegt nicht unter + 5° (wenn auf + 3°

[1] Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 47.

[2] Hartwich u. Jama, *loc. cit.* 403.

[3] Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **42** (1893), 36. — F. Honcamp, Die Rückstände der ätherischen Ölfabrikation und ihr Wert als Futtermittel. Sächs. landwirtschaftl. Zeitschr. **55** (1907), 953.

unterkühlt wird) und steigt hinauf bis + 10°; bei geringeren Qualitäten kann man einen Erstp. von + 3° als untere Grenze ansehen; löslich in 5 bis 8 Vol. 80 %igen (event. geringe Trübung) und in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols.

Die nachstehend beschriebenen Fenchelöle von bestimmter Herkunft haben zum Teil normale Eigenschaften, sind zum Teil aber als minderwertig zu bezeichnen.

Aus ungarischem Fenchel. $d_{15°}$ 0,968 bis 0,978; α_D + 12° 25′ bis + 18° 2′; $n_{D20°}$ 1,53046 bis 1,53580; Erstp. + 1° bis + 8,3°; löslich in 5 bis 8 Volumen 80 %igen Alkohols, vereinzelt mit geringer Trübung. Zum Teil wenig ausgesprochener Fenchelgeruch.

Aus russischem Fenchel. Ausbeute 4,8 %; $d_{15°}$ 0,967 bis 0,9742; α_D + 11° 7′ bis + 23°, $n_{D20°}$ 1,53963; Erstp. + 5 bis + 9,9°; löslich in 7,5 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols[1]).

Ein Fenchelöl, das von Fenchel aus der Krim stammte und in einer Ausbeute von 0,61 % erhalten worden war, hatte nach B. N. Rutowski und P. P. Leonow[2]) folgende Eigenschaften: $d_{4°}^{20°}$ 0,9705, α_D + 12,15°, n_D 1,5405, S. Z. 0, Erstp. + 4,2°, löslich in 6,3 Vol. 80 %igen und in 22,0 Vol. 70 %igen Alkohols. Im Geruch war die Probe schwer von dem gewöhnlichen Fenchelöl zu unterscheiden. Durch Ausfrieren wurden 46,7 % Anethol (Smp. 17,5°) erhalten. Ferner wurden in dem Öl nachgewiesen: α-Phellandren (α-Nitrit, Smp. 113,5°), Methylchavicol (Anissäure, Smp. 183°) und Anisaldehyd.

Ein durch Extraktion mit Äther und nachfolgende Destillation gewonnenes Fenchelöl aus dem Poltawaschen Gouvernement (Ausbeute 3,06 %) hatte nach B. N. Rutowski und L. G. Zürich[3]) folgende Konstanten: $d_{4°}^{20°}$ 0,9430, α_D + 9,35°, $n_{D20°}$ 1,5384, S. Z. 0,94.

Aus kalifornischem Fenchel. $d_{15°}$ 0,9746; α_D + 17° 2′; $n_{D20°}$ 1,52874; Erstp. + 0,2°; nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,3 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols, verdünnte Lösung opal[1]).

Aus südafrikanischem Fenchel. Aus Fenchelfrüchten, die in den „National Botanic Gardens" in Kirstenbosch (Südafrika) geerntet worden waren, gewann man[4]) 4,5 bzw. 6,5 % fast farbloser, deutlich campherähnlich riechender ätherischer Öle mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,977 und 0,976, α_D + 15,4° und + 11,3°, $n_{D20°}$ 1,536 und 1,542, Smp. + 9,5° und + 12,8°, Erstp. + 7,5° und + 10°. Das eine Öl enthielt 17,5 % Fenchon und etwa 56 % Anethol.

Ein aus den Früchten von wildwachsendem Fenchel aus Südrhodesia mit 5,4 % Ausbeute durch Wasserdampfdestillation gewonnenes Öl war hellgelb und hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,967, α_D + 21,6°, $n_{D20°}$ 1,526, Smp. + 4°,

---

[1]) Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau **1924**, Heft 10, S. 68.

[3]) Ebenda S. 70.

[4]) Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 114.

Erstp. $+2°$. Das Öl war der Qualität nach weniger gut als das oben beschriebene südafrikanische Produkt[1]).

Terpen- und sesquiterpenfreies Fenchelöl, das ungefähr die $2^1/_2$fache Stärke des gewöhnlichen Öls besitzt, hat nach Schimmel & Co.[2]) etwa folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,985, $\alpha_D + 3°$, Erstp. $+17°$, löslich in 5 Vol. 80%igen, in 30 Vol. 70%igen und 150 Vol. 60%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der am längsten bekannte Bestandteil des Fenchelöls ist das in der Kälte auskristallisierende Anethol[3]) (s. Bd. I, S. 604). Gute Öle enthalten von diesem Körper etwa 50 bis 60%. Charakteristisch für das Öl ist eine zweite, sich in der Fraktion 190 bis 192° findende, intensiv bitter und campherartig schmeckende Verbindung[4]). Sie ist nach den Untersuchungen von O. Wallach und F. Hartmann[5]) ein Keton, das zuerst Fenchol, später Fenchon genannt wurde. Seine Eigenschaften und Verbindungen sind im I. Band auf S. 572 beschrieben.

Von Terpenen sind im gewöhnlichen Fenchelöl d-Pinen, Camphen, α-Phellandren und Dipenten enthalten.

Pinen wurde in der von 157 bis 160° siedenden Fraktion ($\alpha_D + 41° 58'$) durch Überführung in Pinennitrosochlorid und Pinennitrolbenzylamin vom Smp. 122° als solches erkannt[4])[6]).

Eine ähnlich siedende Fraktion diente zum Nachweis von Camphen[6]). Bei der Hydratation mittels Eisessig-Schwefelsäure entstand ein gelbliches Öl vom Geruch des Isobornylacetats, das bei 12 mm Druck zwischen 62 und 108° überging (Hauptmenge bei 65°). Durch Verseifung der über 95° überdestillierenden Ölanteile mit alkoholischem Kali und Behandeln des Verseifungsproduktes mit Wasserdampf wurde eine farblose Kristallmasse gewonnen, die den Geruch des Isoborneols besaß und nach vier- bis fünfmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 208 bis 208,5° schmolz. Höher war der Schmelzpunkt des Isoborneols nicht zu bringen.

Phellandren[6]) wurde in einer Fraktion von folgenden Konstanten aufgefunden: $d_{15,5°}$ 0,8733, $\alpha_D + 34° 34'$, $n_{D22,9°}$ 1,47186, Sdp. 49,2 bis 55° (7 mm Druck). Das in ziemlich schlechter Ausbeute erhaltene Rohnitrit des Phellandrens wurde durch Verreiben mit einem kalten Gemisch von Methylalkohol und Äther von den gröbsten Verunreinigungen befreit und aus Essigester umkristallisiert. Mehrmalige Wiederholung der Kristallisation führte zu dem

[1]) Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 117.
[2]) Th. Klopfer, Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 172.
[3]) Näheres findet sich bei der Geschichte des Fenchelöls im I. Bd., S. 190.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 20.
[5]) Liebigs Annalen **259** (1890), 324 und **263** (1891), 129.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 28.

α-Nitrit des α-Phellandrens, das in feinen farblosen Nädelchen vom Smp. 114° (langsam erhitzt) bzw. 119° (schnell erhitzt) in annähernd reinem Zustande erhalten wurde. Für die spezifische Drehung dieses Nitrits in Chloroformlösung wurde $[\alpha]_D - 133,4°$ ermittelt.

Aus den Mutterlaugen der Kristallisation des α-Nitrits wurde durch Ausfällen mit 60 %igem Alkohol und Lösen in Essigester nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation das β-Nitrit des α-Phellandrens vom Smp. 103 bis 104° in sternförmig gruppierten, verfilzten Nädelchen in wenig reinem Zustand erhalten. Immerhin ließ sich feststellen, daß der Charakter der spezifischen Drehung dieses Nitrits (in Chloroformlösung) positiv war (gefunden $[\alpha]_D + 16,3°$).

Der nach zehnmaligem Fraktionieren bei 180° siedende Teil gab beim Durchschütteln mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung Dipentendibromhydrat vom Smp. 94°, beim Bromieren das bei 123 bis 124° schmelzende Dipententetrabromid[1] [2]).

Cymol, dessen Anwesenheit von E. Tardy[3]) ohne hinreichende Beweise behauptet worden ist, ist, wie Schimmel & Co.[4]) nachgewiesen haben, kein Bestandteil des Fenchelöls.

Die Fraktion, die Cymol hätte enthalten müssen (Sdp. 176,2 bis 180,5° [762 mm Druck]; $\alpha_D + 23° 56'$), wurde mit kalter 1 %iger Permanganatlösung oxydiert. Um gleichzeitig vorhandenes Fenchon, das sich auf diese Weise nicht wegoxydieren läßt, aus der Fraktion zu entfernen, wurde dieses in das Oxim vom Smp. 161° übergeführt, worauf die Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampfdestillation vom Fenchonoxim getrennt wurden. Das dabei übergehende gelbliche Öl wurde dann in der Kälte mit 1 %iger Permanganatlösung weiter oxydiert, wobei seine optische Rechtsdrehung allmählich geringer wurde. Es blieben schließlich von 76 g Öl nur noch 2,5 g übrig mit einem Drehungswinkel, α_D, von $+ 12° 10'$. Diese letzten Ölanteile wurden mit einer Lösung von 5,04 g Kaliumpermanganat in 140 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation lieferte aber weder die für das p-Cymol charakteristische p-Oxyisopropylbenzoesäure noch Terephthalsäure. Nur eine ganz geringe Menge eines braungelben Öls, das sich nicht näher charakterisieren ließ, wurde bei dieser Reaktion erhalten. p-Cymol ist demnach im Fenchelöl nicht vorhanden.

Nach Tardy[5]) enthält Fenchelöl noch Methylchavicol (Sdp. 213 bis 215°; Anissäure, Umwandlung in kristallisierbares Anethol) und Anisketon[6]). Dieses hat nach Tardy die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} ^{(1)}OCH_3 \\ ^{(4)}CH_2 - CO - CH_3 \end{cases}$$

; es siedet bei 260 bis 265°, gibt mit

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 20.
[2]) Ebenda April **1906**, 28.
[3]) Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 660.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 29.
[5]) *Loc. cit.*
[6]) Siehe auch unter Anisöl, S. 506.

Bisulfit eine feste Verbindung und liefert bei der Oxydation Anissäure und Essigsäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 182°.

Über einen Phenoläther unbekannter Zusammensetzung, der sich in den Nachläufen des Fenchel- und des Sternanisöls findet, berichtet E. Takens[1]). Diese anetholartige Verbindung $C_{14}H_{18}O$, die in den bei 4 bis 5 mm bis 150° siedenden Fraktionen enthalten ist, ließ sich durch Umlösen und Destillation im Vakuum reinigen. Sdp. 147° bei 5 mm; $d_{15°}$ 0,967; α_D + 0; Erstp. 21,5°. Bei Destillation unter Luftdruck bei etwa 260° zersetzt sich der Phenoläther unter Bildung von Anol, $C_9H_{10}O$ (Smp. 93 bis 94°; Überführung in Anethol und Anisaldehyd).

Im Vorlauf des Fenchelöls finden sich Aldehyde und Spuren eines basischen Bestandteils, der unangenehm pyridinartig riecht, eine schwache Pyrrolreaktion gibt und ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz liefert[2]).

Die in jedem anetholhaltigen Öle vorhandenen Oxydationsprodukte des Anethols, Anisaldehyd und Anissäure, sind auch im Fenchelöl aufgefunden worden.

Prüfung. Man hat besonders auf Öle zu achten, denen durch Fraktionieren oder Ausfrieren ein Teil ihres Anethols entzogen worden ist. Der Erstarrungspunkt solcher Öle liegt dann unter + 3°, was als niedrigst zulässige Grenze anzusehen ist. Alkoholzusatz, der manchmal beobachtet wurde, macht sich durch Erniedrigung des spezifischen Gewichts bemerkbar, ebenso Beimischung von Terpentinöl.

Zwei Öle, die durch Ausfrieren zum größten Teil von Anethol befreit waren, zeigten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9543 und 0,9381, α_D + 26° 33′ und + 24° 45′, $n_{D20°}$ 1,50939 und 1,50930, Erstp. — 15° und — 5,5°.

Sogenanntes leichtes Fenchelöl oder Fenchelöl-Vorlauf, d. h. Öl, das durch Ausfrieren und Fraktionieren vom Anethol befreit ist, verhält sich etwa folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,884 bis 0,955, α_D + 42 bis + 51°; löslich in 1 bis 7 Vol. u. mehr 80 %igen Alkohols. Je fenchonreicher ein solches Öl ist, umso schwerer ist es, und umso stärker dreht es.

---

[1]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 8; Chem. Zentralbl. **1929**, II. 1755.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 29.

Um die Veränderungen im Erstarrungspunkt festzustellen, die durch steigenden Anetholgehalt bewirkt werden, wurde ein Öl mit 5, 10, 15 und 20 % Anethol versetzt.

				Differenz
Fenchelöl	abgekühlt auf + 3°,	Erstp.	5,25° [1])	
„ + 5 % Anethol	„ „ + 3°,	„	6,1°	0,85°
„ + 10 % „	„ „ + 3°,	„	6,6°	1,35°
„ + 15 % „	„ „ + 3°,	„	7,4°	2,15°
„ + 20 % „	„ „ + 3°,	„	8,0°	2,75°

Bei der Beurteilung eines Fenchelöls ist dessen Alter und die Art der Aufbewahrung zu berücksichtigen, da die Oxydations- und Polymerisationserscheinungen[2]) nicht unbedeutende Veränderungen, besonders im spez. Gewicht und Erstarrungspunkt (analog denen, die bei Anisöl auf S. 505 beschrieben sind) zur Folge haben.

Es ist darauf hingewiesen worden, daß neuerdings Kompositionen als D. A. B. VI-Ware angeboten werden[3]), was natürlich unstatthaft ist. Da man unter Zuhilfenahme von Sternanisöl und Fenchon Kunstprodukte herstellen kann, die den Bestimmungen des Arzneibuchs entsprechen, fordert G. Frerichs[4]) die Ausarbeitung besserer Prüfungsvorschriften.

Die nachstehend beschriebenen Fenchelöle haben mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse.

ÖL AUS SÜSSEM ODER RÖMISCHEM FENCHEL.

Die früher als *Foeniculum dulce* DC. unterschiedene, in Südfrankreich angebaute Varietät des Fenchels gibt bei der Destillation 2 bis 3 % Öl, das sich durch hohen Anetholgehalt und durch das Fehlen von Fenchon auszeichnet. $d_{15°}$ 0,976 bis 0,980[5]); α_D + 5 bis + 16° 30′[5]); Erstp. + 10 bis + 14,5°.

Aus den Früchten von *Foeniculum vulgare* Mill. var. *dulce* Bert., einem in Reggio (Kalabrien) angebauten Fenchel, gewann

---

[1]) Dasselbe Öl, auf etwa — 0,5° abgekühlt, erstarrte bei etwa 4,5°.

[2]) Vgl. hierüber Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 38 und Oktober **1908**, 57.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 50.

[4]) Apotheker-Ztg. **1927**, Nr. 6; Pharm. Ztg. **72** (1927), 373.

[5]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. **58** (1897), 226.

F. La Face[1]) durch Wasserdampfdestillation 2,6 % eines strohgelben Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9763, $\alpha + 9°36'$, n_{D20° 1,5320, Erstp. + 6,5°.

ÖL AUS MAZEDONISCHEM FENCHEL.

Das mazedonische Fenchelöl ist dem Öl aus süßem Fenchel sehr ähnlich. Es hat einen rein süßen Geschmack und hohen Anetholgehalt. Ausbeute 1,7 bis 3,8 %. d_{15° 0,970 bis 0,980; $\alpha_D + 5$ bis + 12°; Erstp. + 7 bis + 12°.

Fenchon fehlt im mazedonischen Fenchelöl vollständig. Die Terpene sieden von 170 bis 180°. Die von 170 bis 175° übergehende Fraktion ($\alpha_D + 57°53'$) gab mit Eisessig und Natriumnitrit eine schwache, aber deutliche Phellandrenreaktion. Der von 175 bis 180° siedende Teil ($\alpha_D + 64°33'$) lieferte nach dem Bromieren das bei 104 bis 105° schmelzende Limonentetrabromid. Demnach enthält das Öl d-Phellandren und d-Limonen[2]).

ÖL AUS DEM WILDWACHSENDEN BITTERFENCHEL.

Der in Frankreich, Spanien und Algerien wildwachsende Bitterfenchel gibt bei der Destillation etwa 4 % ätherisches Öl. d_{15° 0,893 bis 0,925; $\alpha_D + 40$ bis + 68°; n_{D20° 1,484 bis 1,508; löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen Alkohols, bisweilen sofort oder nach weiterem Zusatz Opalescenz. Erstarrt selbst im Kältegemisch nur ausnahmsweise, gewöhnlich höchstens geringe Kristallabscheidung. Meist starke Phellandrenreaktion.

Den Hauptbestandteil des Bitterfenchelöls bildet ein von A. Cahours[3]) entdecktes, von N. Bunge[4]) näher untersuchtes Terpen, in dem O. Wallach[5]) d-α-Phellandren erkannte. Die höher siedenden Fraktionen schmecken schwach bitter und scheinen demnach etwas Fenchon zu enthalten. Anethol ist entweder gar nicht, oder nur in geringer Menge vorhanden.

E. Tardy[6]) hat im französischen Bitterfenchelöl eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 213° aufgefunden; er

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 6 (1924), 110.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Liebigs Annalen 41 (1842), 74.

[4]) Zeitschr. f. Chemie 5 (1869), 579.

[5]) Liebigs Annalen 239 (1887), 40.

[6]) Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 661.

spricht die Vermutung aus, daß dies ein cumarinähnlicher Körper sein könne, der durch Einwirkung von Anisaldehyd auf Anis- und Essigsäure sich gebildet habe. Wahrscheinlich handelt es sich hier aber um das im belichteten Anisöl (s. S. 505) gefundene, bei 214 bis 215° schmelzende Di-p-methoxystilben.

Beim Fraktionieren einer größeren Menge französischen Bitterfenchelöls beobachteten Schimmel & Co.[1]), daß sich in den höheren Fraktionen sowie auch im Destillationsrückstand feine Kriställchen ausschieden, die durch Absaugen und Waschen mit Petroläther von anhaftendem Öl leicht befreit werden konnten. Durch Umkristallisieren aus Essigester erhielten sie den Körper in fast rein weißen, breiten Nadeln, aus Alkohol dagegen in gezähnten, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 164 bis 165°.

Ein von E. Tardy[2]) untersuchtes Öl aus algerischem Bitterfenchel hatte die Konstanten: $d_{0°}$ 0,991, α_D + 62° 16'. Als Bestandteile wurden nachgewiesen: Pinen, Phellandren (Nitrit, Smp. 102°), Fenchon, Methylchavicol, Anethol, ein Sesquiterpen und in geringer Menge ein Körper $C_{10}H_{14}O_2$, der wahrscheinlich Thymohydrochinon ist. Er schmilzt bei 138 bis 140°, löst sich leicht in heißer Kalilauge auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Die so erhaltenen Kristalle schmelzen bei 184°. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure entsteht aus ihm eine Verbindung vom Schmelzpunkt 45°. Hieraus schließt Tardy, daß die ursprüngliche Substanz mit Thymohydrochinon identisch sei. Dieses schmilzt bei 145° und liefert durch Oxydation Thymochinon vom Smp. 48°. Die mit heißer Kalilauge erhaltenen Kristalle entsprechen dem Oxythymochinon, welches entsteht, wenn man Monobromthymochinon mit Kalilauge behandelt; es schmilzt bei 187°.

Vier aus Sevilla, Cordoba und Del Padul, Granada, stammende spanische Fenchelöle[3]) hatten folgende Konstanten: $d_{15°}^{20°}$ 0,8923 bis 0,9212, $\alpha_{D20°}$ + 46° 36' bis + 55° 8', $n_{D20°}$ 1,4842 bis 1,5020, löslich in 0,3 bis 1,0 Vol. 90 %igen Alkohols, in 15 bis 20 Vol. 80 %igen Alkohols, Erstp. unter — 10 bis

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 12.

[2]) Étude analytique sur quelques essences du genre anisique. Thèse, Paris 1902, p. 23.

[3]) Dorronsoro, Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29** (1919).

unter — 13°, S. Z. 0 bis 3,2, E. Z. 3,2 bis 16,9, Fenchylacetat[1]) 1,99 bis 5,92 %, E. Z. nach Actlg. 17,3 bis 46,0, Gesamtalkohol 4,76 bis 12,65 %, freier Fenchylalkohol 3,88 bis 8,18 %, Anethol und Methylchavicol (Estragol) 24,76 bis 39,36 %, Fenchon 15,04 bis 20,69 %. Aus den Zahlen geht hervor, daß diese Produkte (zum mindesten teilweise Bitterfenchelöle) nicht den Fenchelölen andrer Länder entsprechen. Dorronsoro erklärt diese Tatsache damit, daß die Fabrikanten, der größeren Ausbeute wegen, nicht die Früchte, sondern die ganze Pflanze der Destillation unterwerfen.

Die beiden Öle aus Cordoba lieferten im Ladenburgschen Kolben sieben Fraktionen zwischen 155 und 230° (705 mm), von denen die ersten eine sehr hohe spezifische Drehung ($\alpha_{D15°}$ + 74° 30′ und + 81° 44′) hatten. Aus der 5. und 6. Fraktion (200 bis 228°) konnte das sich bei niederer Temperatur ausscheidende Anethol erhalten werden. In der 6. und 7. Fraktion, die sich durch hohes spezifisches Gewicht und hohen Brechungsexponenten auszeichneten, war inaktiver Äthylfenchylalkohol vorhanden. Eine nähere Identifizierung dieser Substanzen wird in der Arbeit nicht gegeben.

Zwei Fenchelöle, ebenfalls spanischen Ursprungs, hatten nach C. E. Sage[2]) Konstanten, aus denen geschlossen werden muß, daß hier ebenfalls wenigstens teilweise Bitterfenchelöle vorlagen. $d_{15,5°}$ 0,9203 und 0,9340; α_D + 46° und + 24°; $n_{D25°}$ 1,4945 und 1,4980; löslich in je 1 Vol. 90 %igen Alkohols; Erstarrungspunkt noch nicht bei — 15°. Nach Ansicht des Autors sind die Öle durch Destillation der ganzen Pflanze erhalten worden.

Zwei von W. H. Simmons[3]) untersuchte spanische Bitterfenchelöle hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9324 und 0,9196, α + 41° und + 52°, $n_{D25°}$ 1,5100 und 1,5026.

Nach C. T. Bennett[4]) hatten zwei spanische Bitterfenchelöle folgende Eigenschaften: $d_{15,5°}$ 0,9203 und 0,9340, α + 46° und + 24°, $n_{D25°}$ 1,4945 und 1,4980, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

---

[1]) Wie der Fenchylalkohol nachgewiesen wurde, wird in der Arbeit nicht gesagt.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 170.

[3]) Perfum. Record **14** (1923), 236.

[4]) Ebenda 238.

ÖL AUS INDISCHEM FENCHEL.

Destilliert aus der als *Foeniculum panmorium* DC. unterschiedenen indischen Abart des Fenchels. Ausbeute 0,72 bis 1,2 %. $d_{15°}$ 0,968 bis 0,973; α_D + 21°; Smp. + 8,2° [1]). Es enthält Fenchon und Anethol.

Durch Wasserdampfdestillation von Fenchel aus Bangalore erhielten B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson [2]) 0,53 bis 0,82 % Öle mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9744 bis 0,9767, $\alpha_{D25°}$ + 11,7 bis + 16,9°, $n_{D25°}$ 1,5355 bis 1,5383, Erstp. + 5,5 bis + 9,0°, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols bei 6 bis 10°. Fraktionen bei 7 mm Druck: 54 bis 75° 9,7 %, 75 bis 90° 9,7 %, 90 bis 100° 7 %, 100 bis 101° 66,6 %, Rückstand 7,0 %. Demnach schien das Öl über 60 % Anethol zu enthalten. Die Anwesenheit von Fenchon wurde durch das Oxim (Smp. 164°) nachgewiesen.

ÖL AUS CHINESISCHEM FENCHEL.

L. Rosenthaler [3]), der die Früchte des chinesischen Fenchels ausführlich beschreibt, erhielt bei deren Destillation 3,34 % Öl, über das nähere Angaben nicht gemacht werden.

ÖL AUS JAPANISCHEM FENCHEL.

Der japanische Fenchel ist durch seine sehr kleinen Früchte, die im Handel auch wohl als japanischer Anis bezeichnet werden, erkennbar. Das Öl ist dem deutschen Fenchelöl sehr ähnlich. Ausbeute 1,8 bis 2,7 % [4]); $d_{15°}$ 0,968 bis 0,976; α_D + 10 [5]) bis + 16°; $n_{D20°}$ 1,5393; Erstp. 8—9°; löslich in 8 Vol. 80 %igen und in 1 Vol. 90 %igen Alkohols. Bestandteile des japanischen Fenchelöls sind Fenchon und Anethol.

ÖL AUS SIZILIANISCHEM ESELS-FENCHEL.

Der auf Sizilien als Gewürz gebrauchte Esels-Fenchel = *finocchio d'asino, Foeniculum piperitum* DC., ist sowohl in den Küstenregionen, als auch in den Gebirgsländern dieser

---

[1]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. 58 (1897), 226.

[2]) Journ. Indian Inst. of Science 8 A. (1925), 184.

[3]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 23 (1913), 576.

[4]) Umney, Pharmaceutical Journ. 57 (1896), 91.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 46.

Insel sehr verbreitet. G. Pellini und V. Morani[1]) gewannen durch Destillation der Früchte (der Fruchtstände) der bei Palermo gesammelten Pflanzen 4,22 % (4,28 %)[2]) hellgelber ätherischer Öle mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9558 (0,9468), $\alpha_{D22°}$ + 10,41° (+ 11,36°), $n_{D21°}$ 1,5092 (1,5058), löslich unter Trübung in 5,9 (6,5) Vol. 80 %igen Alkohols, Erstp. bei – 6° (— 4°), S. Z. 0, E. Z. 1,5 (0,8), Estergehalt ($C_{10}H_{17}OCOCH_3$) 0,52 % (0,28 %), E. Z. nach Actlg. 3,8 (3,8), freie Alkohole 0,63 % (0,83 %), Gesamtalkohole 1,04 % (1,05 %). — Bei der fraktionierten Destillation ergaben 160,8 g des Öls der Fruchtstände folgende Fraktionen: 1. 182 bis 193° (19,5 g), 2. 193 bis 212° (62,33 g), 3. 212 bis 220° (73,25 g), 4. 220 bis 225° (1,94 g), Rückstand 3,71 g. In den ersten beiden Fraktionen wurde d-Fenchon (Semicarbazon, Smp. 182 bis 183°), in der 3. Fraktion Methylchavicol (durch Oxydation Homoanissäure, Smp. 85°) und ein kristallinischer Körper, Smp. 62 bis 70°, nachgewiesen.

ÖL AUS KLEINASIATISCHEM FENCHEL[3]).

Ausbeute 0,75 %; $d_{15°}$ 0,987.

ÖL AUS SYRISCHEM FENCHEL[3]).

Ausbeute 1,6 %; $d_{15°}$ 0,972.

ÖL AUS PERSISCHEM FENCHEL.

Ausbeute 1,7[4]) bis 1,9 %[5]); $d_{15°}$ 0,976[5]) bis 0,977[4]); α_D + 7[5]) bis + 14°[4]); Erstp. etwa + 11°.

989. Fenchelkrautöl.

Als Eigenschaften eines von Carthaus in Java destillierten Fenchelkrautöls (Stengel und Blätter von *Foeniculum capillaceum* Gilibert) sind im Buitenzorger Jahresbericht von 1906[6]) an-

---

[1]) Annali di Chim. applic. 7 (1923), 97.

[2]) Schimmel & Co. hatten früher bei der Destillation 2,9 % Öl von $d_{15°}$ 0,951 erhalten.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, Tabelle im Anhang, S. 20.

[4]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. 58 (1897), 226.

[5]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[6]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1907, 45.

gegeben: d_{26° 0,970, α_{D26° + 4° 50′, Erstp. + 12,8°. Das Öl siedete in der Hauptsache zwischen 227 und 235°.

Bei mehreren Ölen derselben Herkunft wurden im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) festgestellt: d_{15° 0,970 bis 0,984, α_D + 5° 34′ bis + 21° 40′, Erstp. + 4 bis + 16,2°. Die Zusammensetzung des javanischen Fenchelkrautöls scheint ganz der des Fenchelsamenöls des Handels zu entsprechen.

Ein auf der normannischen Insel Jersey aus Fenchelkraut von *Foeniculum capillaceum* Gilibert destilliertes Öl[2]) bildete eine farblose Flüssigkeit von estragonartigem Geruch, die sich in 5 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols mit leichter Trübung löste; d_{15° 0,9561; α_D + 16° 40′. Anethol war nur in sehr geringer Menge vorhanden, dagegen war, nach dem Geruch zu urteilen, Methylchavicol ein wesentlicher Bestandteil des Öls.

990. Dillöl.

Oleum Anethi. — Essence d'Aneth. — Oil of Dill.

Herkunft. Der Dill, *Anethum graveolens* L. (*Peucedanum graveolens* Benth. et Hook.), ist eine im Kaukasus und den Mittelmeerländern einheimische Umbellifere, die jetzt in vielen andern Ländern, z. B. in Bayern, Thüringen, Galizien, Rumänien, Holland, England und neuerdings auch in Nordamerika[3]), wegen ihrer aromatischen Früchte angebaut wird.

Gewinnung. Die zerquetschten Früchte werden mit Wasserdampf destilliert und geben 2,5 bis 4 % Öl. In England werden die ganzen Dolden zur Öldestillation geerntet, wenn sie voll ausgebildet, aber noch nicht ganz reif sind. Dort wird das Öl der frischen, unreifen Samen dem der trocknen, reifen vorgezogen[4]). Die Früchte reifen nicht alle zur gleichen Zeit, das Kraut wird aber in England insgesamt geschnitten und dann in Haufen geschichtet, damit die Früchte noch nachreifen können, ehe sie auf ätherisches Öl verarbeitet werden. In heißen Sommern gewachsenes Kraut liefert gewöhnlich carvonreichere Öle als in kalten oder nassen

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 57.

[2]) Ebenda April **1913**, 108.

[3]) Ebenda **1924**, 24. — Technical Bulletin Nr. 16, Januar **1928**, S. 30. United States Department of Agriculture, Washington, D. C.

[4]) Chemist and Druggist's Diary **1908**, 235.

Sommern gewachsenes. Aus dieser Gewinnungsart erklärt sich auch die abweichende Beschaffenheit des englischen Öls.

Die getrockneten Destillationsrückstände[1]) enthalten 14,5 bis 15,6 % Protein und 15,5 bis 18 % Fett und werden als Viehfutter verwendet.

Eigenschaften. Das anfangs farblose Öl wird beim Aufbewahren bald gelb. Der Geruch erinnert stark an Kümmelöl, ist aber doch durch das spezifische Dillaroma davon zu unterscheiden. Der Geschmack ist zuerst mild, später scharf und brennend. d_{15° 0,895 bis 0,915, ausnahmsweise bis 0,917, meist über 0,900; α_D + 70 bis + 82°; n_{D20° 1,484 bis 1,491; Carvongehalt (mit Natriumsulfit bestimmt, siehe Bd. I, S. 741) etwa 40 bis 55, selten bis 60 %, amerikanisches Öl enthielt nur 20 % Carvon[2]); löslich in 4 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, ausnahmsweise schon in 1,5 bis 2 Volumen.

Ein zu niedriger Carvongehalt (unter 40 %) deutet, abgesehen von etwaiger Verfälschung, auf die Verwendung von minderwertigem Samen (Spreu) hin.

Zur Bestimmung des Carvons im Dillöl empfehlen J. Reilly und P. J. Drumm[3]) folgende Methode: 10 g Dillöl, gelöst in 120 ccm Alkohol, gibt man zu einer gekühlten Lösung von 6 g Semicarbazid-hydrochlorid in 15 ccm Wasser. Das Ganze wird mit einer Lösung von geschmolzenem Natriumacetat in 10 ccm heißem Wasser versetzt. Nach 24 Stunden kristallisiert das Semicarbazon aus. Hierauf gibt man Wasser (840 ccm) hinzu, sammelt den Niederschlag, trocknet und wägt ihn. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte stimmen nahezu mit denen der bedeutend einfacheren Sulfitmethode überein.

Das in England gewonnene Dillöl schwankt von Jahr zu Jahr sowohl in seinen physikalischen Eigenschaften als auch im Carvongehalt. d_{15° 0,895 bis 0,924[4]); α_D + 73 bis + 88°; n_{D20° 1,481 bis 1,487; löslich in etwa 6 Vol. 80 %igen Alkohols. Carvongehalt 32 bis 44 %.

Aus der Kapkolonie stammende Dillfrüchte lieferten ein dem normalen Dillöl entsprechendes Destillat. d_{15° 0,9117; α_D + 77° 3'; löslich in 6 bis 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols[5]).

---

[1]) Uhlitzsch, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **42** (1893), 62. Siehe auch unter Kümmelöl, S. 484.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 24. — Technical Bulletin Nr. 16, Januar **1928**, S. 30. United States Department of Agriculture, Washington, D. C.

[3]) Analyst **53** (1928), 209. Nach British Chem. Abstracts B. **1928**, 493.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 14.

[5]) Perfum. Record **1** (1910), 290.

Dillsamen aus Südrhodesia gaben bei der Wasserdampfdestillation 2,6 % eines hellbräunlichgelben, charakteristisch nach Dillöl riechenden Öls, das nach einer Untersuchung im Imperial Institute [1]) in London folgende Konstanten aufwies: d_{15° 0,913, α_D +75°, n_{D20° 1,488, löslich in 0,25 Vol. 90 %igen Alkohols bei 15°, Carvongehalt (Sulfitmethode) 56 %. Das durch ein gutes Aroma und einen hohen Carvongehalt ausgezeichnete Produkt entsprach dem europäischen Dillöl.

Zusammensetzung. Als wichtigster Bestandteil des Dillöls ist das Carvon [2]) anzusehen, das 40 bis 60 % des Öls ausmacht. Da das Dill-Carvon das gleiche Drehungsvermögen und auch sonst dieselben Eigenschaften hat wie das Carvon aus Kümmelöl, so sind beide identisch [2]) [3]).

Was die Terpene des Öls anbetrifft, so hat O. Wallach [4]) in der von 175 bis 180° siedenden Fraktion durch Darstellung des bei 104 bis 105° schmelzenden Tetrabromids d-Limonen nachgewiesen.

Limonen bildet die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe des Dillöls, daneben sind aber noch andre Terpene anwesend. R. Nietzki [5]) isolierte (aus einem vielleicht verfälschten Öl?) 10 % eines von 155 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, der beim Behandeln mit verdünnter Säure Terpinhydrat lieferte, ein kristallisiertes Chlorhydrat aber nicht gab. Schimmel & Co. [6]) berichten über ein in England dargestelltes Öl — das ja gewöhnlich aus nicht ganz reifen Dolden (siehe oben) destilliert wird — bei dem mit Natriumnitrit und Eisessig eine kräftige Phellandrenreaktion eintrat. Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit deutschem Öl mißlang der Nachweis von Phellandren bei dem nicht fraktionierten Öl. Bei Anwendung der ersten Fraktion konnte jedoch auch im deutschen Dillöl das Phellandren durch die Nitritbildung nachgewiesen werden. Spanisches Öl, das aber meistens aus Kraut hergestellt wird, gibt, wie das englische, ohne weiteres die Phellandrenreaktion [7]).

[1]) Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 118.

[2]) J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1 ff.; Jahresb. f. Chem. **1872**, 816.

[3]) A. Beyer, Arch. der Pharm. **221** (1883), 283.

[4]) Liebigs Annalen **227** (1885), 292.

[5]) Arch. der Pharm. **204** (1874), 317.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 14.

[7]) Ebenda Oktober **1898**, 20.

Das im ostindischen Dillöl vorkommende, bei 285° siedende Dillapiol ist im deutschen, aus Früchten hergestellten Öl nicht vorhanden. Bei einer zur Auffindung dieses Körpers unternommenen fraktionierten Destillation stellte es sich heraus, daß das Öl keine höher als Carvon siedenden Anteile enthält[1]). Im Kolben blieb ein geringer, zu einer braunen Masse erstarrender Rückstand, der aus Petroläther in farblosen, bei 64° schmelzenden Blättchen kristallisierte, und der, wie aus seiner Indifferenz gegen konzentrierte Schwefelsäure geschlossen werden muß, aus Paraffin bestand.

Verfälschung. Schimmel & Co.[2]) haben ein aus Galizien stammendes Dillöl untersucht, das in grober Weise mit Anethol oder einem anetholhaltigen Öl, wahrscheinlich Fenchelöl, verfälscht war.

991. Dillkrautöl.

Herkunft. Das in Spanien hergestellte Dillöl wird aus dem Kraut, vermutlich aus Kraut mit den unreifen Früchten, destilliert. Ein zwischen diesem und dem normalen, aus reifen Früchten gewonnenen Dillöl stehendes Öl ist das englische, das, wie auf S. 527 bereits erwähnt wurde, durch Destillation der nicht ganz reifen Dolden erhalten wird.

Eigenschaften. Spanisches Dillkrautöl ist farblos oder grünblau[3]). $d_{15°}$ 0,906 bis 0,933; α_D +37 bis +51°; $n_{D20°}$ 1,491 bis 1,497; löslich in 3 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols; der Carvongehalt ist gering, bei einem Öl wurden 16 % mit Hilfe der Hydroxylaminmethode gefunden[4]); das Öl enthält aber sehr viel Phellandren, so daß es (ohne vorherige Fraktionierung) mit Natriumnitrit und Eisessig eine starke Phellandrenreaktion gibt.

Ein Öl aus spanischem Kraut, das von Schimmel & Co. untersucht wurde, wich in seinen Eigenschaften stark von den üblichen ab. $d_{15°}$ 0,8593; α_D +88°10′; $n_{D20°}$ 1,47994; löslich in 4,5 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr mit minimaler Trübung. Starke Phellandrenreaktion, Carvon nur in Spuren zugegen.

---

1) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 14.
2) Ebenda April 1910, 36.
3) Ebenda Oktober 1908, 37.
4) Ebenda April 1903, 24.

Aus blühendem Miltitzer Dillkraut erhielten Schimmel & Co.[1]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,116 % eines blaßgrünen Öls, dessen ziemlich fader Geruch von dem des Dillsamenöls ganz verschieden war. $d_{15°}$ 0,8752; α_D + 108° 35′; $n_{D20°}$ 1,47691. Es löste sich im gleichen Volumen 90 %igen Alkohols, dagegen reichten von 80 %igem Alkohol noch nicht einmal 10 Volumen zur Lösung aus. Der Hauptbestandteil des Öls war Phellandren, während es Carvon überhaupt nicht zu enthalten schien. Mit Natriumsulfit reagierten nämlich insgesamt nur etwa 6 %, und diese erinnerten im Geruch eher an Fettaldehyd als an Carvon.

Dillkrautöl, das in Rußland aus dem frischen Kraut durch Dampfdestillation mit 0,56 bis 1,5 % Ausbeute (bezogen auf die Trockensubstanz) erhalten worden war, hatte nach A. Tschernuchin[2]) folgende Konstanten: d 0,8724, α + 64,35°, n 1,481, Carvongehalt 15 %.

Bei der Extraktion des getrockneten Krautes mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln erhielt F. Elze[3]) nach Entfernung der Pflanzenwachse und Harze ein dunkel gefärbtes, dickflüssiges Extrakt, das bei der Wasserdampfdestillation ein hellgelbes, im Geruch an Dillöl erinnerndes Öl mit den Konstanten $d_{15°}$ 0,903, α_{100} + 68° lieferte.

Zusammensetzung. Die Hauptmasse des Dillkrautöls besteht, wie Schimmel & Co.[4]) nachgewiesen haben, aus Phellandren, und zwar aus α-Phellandren (α_D + 88° 22′; $d_{15°}$ 0,8494; Nitrit, Smp. 109 bis 113°)[5]). Außerdem enthält das Öl von Terpenen[5]) Terpinen (Nitrit, Smp. 155 bis 156°; Dihydrochlorid, Smp. 51 bis 52°; Terpinenterpin, Smp. 136 bis 137°) und entweder Limonen oder Dipenten (cis-Terpinhydrat, Smp. 116 bis 117°). Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurden aufgefunden[5]) geringe Mengen von Carvon (Semicarbazon, Smp. 161 bis 162°), Dillapiol (Dillisoapiol, Smp. 44 bis 45°; Dillapiolsäure, Smp. 150 bis 151°) und eine bei 44 bis 45° schmelzende Substanz, in der ursprünglich Dillisoapiol vermutet wurde. Eine nochmalige Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.[6]) ergab, daß nicht Dillisoapiol, sondern Isomyristicin (Smp. 44°) vorlag, das

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1928**, 24.

[2]) Öl-Fett-Ind. (russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo) **1927**, Nr. 6, S. 13. Nach Chem. Zentralbl. **1928**, I. 762.

[3]) Riechstoffindustrie **1926**, 192.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 24.

[5]) Ebenda Oktober **1908**, 38.

[6]) Ebenda **1927**, 25.

F. W. Semmler früher[1]) aus dem Macisöl (Muskatblütenöl) erhalten hatte. In Mischung erniedrigte eine Probe der Verbindung aus Dillkrautöl den Smp. des Präparates aus Macisöl nicht. Die Analyse (s. u.) stimmte auf die Formel $C_{11}H_{12}O_3$, während Dillisoapiol nach $C_{12}H_{14}O_4$ zusammengesetzt ist. Die Oxydation mittels Ozons lieferte den Myristicinaldehyd vom Smp. 131°, den man früher durch Oxydation des Isomyristicins mittels Kaliumpermanganats dargestellt hat und der sich durch seinen Schmelzpunkt (Literaturangabe 130°) deutlich vom entsprechenden Apiolaldehyd (Smp. 102°) und Dillapiolaldehyd (Smp. 75°) unterscheidet.

Übrigens war der Aldehyd durch die jetzt angewandte reduktive Spaltung des Ozonids leicht und reichlich zu gewinnen; das hat eine gewisse Bedeutung im Hinblick auf die ergebnislosen Versuche von C. D. Harries und H. Adam[2]), aus Myristicin und Apiol die entsprechenden Aldehyde zu bereiten — Mißerfolge, die auf den Eintritt des Ozons in den Benzolkern zurückgeführt wurden.

Bei erneuter Destillation des Dillkrautöls gewannen Schimmel & Co.[3]) eine Fraktion vom Sdp.$_{4°}$ 126°, $d_{20°}$ 1,1442, $n_{D20°}$ 1,5407. Nach der Literatur hat Myristicin Sdp.$_{15°}$ 149,5°, $d_{20°}^{20°}$ 1,1437, $n_{D20°}$ 1,54032, Dillapiol dagegen Sdp.$_{11°}$ 162°, $d_{4°}^{13°}$ 1,1644, $n_{D25°}$ 1,52778. War nach diesen Daten und dem Geruch schon sehr wahrscheinlich, daß Myristicin vorlag, so wurde es endgültig bewiesen durch die Analyse und die Bildung des Dibrommyristicindibromids vom Smp. 130°.

Mikro-Analysen:

Myristicin-Fraktion 4,235 mg:
10,700 mg CO_2, 2,420 mg H_2O. Gefunden C 68,90 %, H 6,39 %.
Isomyristicin 4,336 mg:
10,890 mg CO_2, 2,430 mg H_2O. Gefunden C 68,50 %, H 6,27 %.
Auf $C_{11}H_{12}O_3$ für beide Stoffe berechnet C 68,72 %, H 6,30 %.
(Dillisoapiol hat C 64,83 %, H 6,35 %.)
Myristicinaldehyd 4,675 mg:
10,260 mg CO_2, 1,880 mg H_2O. Gefunden C 59,84 %, H 4,50 %.
Auf $C_9H_8O_4$ berechnet C 59,95 %, H 4,48 %.

Die hochsiedenden Anteile enthalten einen blauen Körper, und der Destillationsrückstand war eine beim Erkalten erstarrende

[1]) Berl. Berichte **23** (1890), 1803.

[2]) Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (**1916**), S. 388. — Berl. Berichte **49** (1916), 1030.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 25.

Masse, die sich mit absolutem Alkohol reinigen ließ und von wachsähnlicher Beschaffenheit war.

In dem unter „Eigenschaften" erwähnten Extraktöl konnte Elze n-Octylalkohol ($d_{15°}$ 0,830; Sdp. 190 bis 192,5°) nachweisen.

992. Ostindisches Dillöl.

Herkunft. Das aus dem ostindischen und japanischen Dill von *Anethum sowa* DC. (*A. sowa* Roxb.) gewonnene Öl ist nicht nur in physikalischer Hinsicht, sondern auch in seiner Zusammensetzung von dem Öl von *Anethum graveolens* L. verschieden[1]). Die Ölausbeute beträgt 2 bis 3,5 %.

Eigenschaften[2])[3])[4]). $d_{15°}$ 0,948 bis 0,9896; α_D + 41° 30′ bis + 48° 12′; $n_{D20°}$ 1,491 bis 1,499; löslich in 3 bis 4 Vol. 80 %igen und 0,4 Vol. 90 %igen Alkohols. Carvongehalt (mit Sulfit bestimmt) 19 bis 22 %.

Einen auffallend hohen Carvongehalt (31 %) hatte ein von der Essenflour Products Ltd. in Mysore hergestelltes Destillat[5]), dessen übrige Eigenschaften folgende waren: $d_{15°}$ 0,9645, α_D + 48° 12′, $n_{D20°}$ 1,4912.

Bei japanischem Öl beobachtete Umney $d_{15°}$ 0,964 und α_D + 50° 30′.

Ein aus London bezogenes Muster wurde von Schimmel & Co. mit drei selbstdestillierten Ölen verglichen.

	Muster aus London	Eig. Destillat	Eig. Destillat	Eig. Destillat
$d_{15°}$	0,9032	0,9798	0,9896	0,9767
α_D	+ 62° 25′	+ 47° 8′	+ 45° 20′	+ 46° 28′
$n_{D20°}$	1,48306	1,49706	1,49903	1,49592
Carvon (Sulfitmethode) .	28 %	22 %	22 %	22 %
Löslichk. in 80 %ig. Alk.	8 Vol. u. m.	3,8 Vol. u. m.	3,2 Vol. u. m.	3,7 Vol. u. m.

---

[1]) Obwohl F. A. Flückiger und D. Hanbury (Pharmacographia) den ostindischen Dill nicht als besondere Spezies ansehen, so ist man neuerdings doch geneigt, sowohl wegen der botanischen Unterschiede als auch wegen der großen Verschiedenheit der Öle, den indischen (und japanischen) Dill wieder als besondere Art zu betrachten und als *Anethum sowa* DC. zu bezeichnen. (Vgl. Umney, Pharmaceutical Journ. **61** [1898], 176 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 18.)

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1891**, 12; **1927**, 25.

[3]) J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. III. **25** (1895), 977.

[4]) Rao, Sudborough u. Watson, Journ. Indian Inst. of Science 8 A. (1925), 183.

[5]) Perfum. Record v. 21. 2. **1922**, Anzeigenteil.

Hiernach war das englische Öl vielleicht ein von Dillapiol befreites Produkt. Dies ist daraus zu schließen, daß das an vierter Stelle angeführte Destillat nach Entfernung des Dillapiols ganz ähnliche Eigenschaften zeigte wie das englische Öl: $d_{15°}$ 0,9000, $\alpha_D + 64°34'$, $n_{D20°}$ 1,48199, Carvongehalt 31 %, löslich in 6,3 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Bei der Destillation des indischen Samens sonderte sich ein Bestandteil ab, der im Wasser untersank, eine Erscheinung, die bei dem gewöhnlichen Dillöl niemals wahrgenommen worden war[1]). Dieser spezifisch schwere Körper besteht nach einer Untersuchung von G. Ciamician und P. Silber[2]) aus einem dem Apiol aus Petersilienöl isomeren und nahe verwandten Körper, dem Dillapiol. Seine Konstitution, Eigenschaften und Derivate sind im I. Bd., S. 620 beschrieben.

993. Wasserfenchelöl.

Oleum Phellandrii Aquatici. — Essence de Fenouil d'Eau. — Oil of Water Fennel.

Herkunft und Eigenschaften. Die Früchte des Wasserfenchels, *Oenanthe phellandrium* Lam. (*Oenanthe aquatica* Lam.; *Phellandrium aquaticum* L.), enthalten 1 bis 2,5 % ätherisches Öl. Wasserfenchelöl ist eine anfangs farblose bis weingelbe, später dunkler werdende Flüssigkeit von starkem, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack; $d_{15°}$ 0,85 bis 0,89; $\alpha_D + 12°42'$ bis $+ 19°$; $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,495. Es beginnt bei etwa 170° zu sieden, und bis 172° gehen 50 bis 60 % über; beim weiteren Verlauf der Destillation steigt das Thermometer allmählich auf 300°, und schließlich bleibt ein schwarzes Harz im Kolben zurück[3]). H. Haensel[4]) beobachtete bei der Destillation des Wasserfenchels die Abscheidung einer geringen Menge schweren Öls auf dem Boden der Florentiner Flasche.

Zusammensetzung. Wie aus einer von L. Pesci[5]) ausgeführten Untersuchung hervorgeht, besteht das Öl zu 80 % aus einem

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1891**, 12.

[2]) Berl. Berichte **29** (1896), 1799.

[3]) C. Bauer, Über das ätherische Öl von *Phellandrium aquaticum*. Inaug.-Dissertat. Freiburg 1885.

[4]) Pharm. Ztg. **43** (1898), 760.

[5]) Gazz. chim. ital. **16** (1886), 225.

durch ein bei 103° schmelzendes Nitrit gekennzeichneten Terpen, das von der Pflanze, die das Öl geliefert hatte, den Namen Phellandren erhielt. Später wurde gefunden, daß dieser Kohlenwasserstoff in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommt, von denen die im Wasserfenchelöl enthaltene als d-β-Phellandren bezeichnet wird. (Eigenschaften und Verbindungen siehe Bd. I, S. 336.)

J. Kondakow und J. Schindelmeiser[1]) fanden bei der Untersuchung der aus dem β-Phellandren des Wasserfenchelöls erhaltenen Chloride auch Pinenchlorhydrat, dessen Entstehung möglicherweise auf ursprünglich in dem Öl enthaltenes Pinen zurückzuführen ist, und O. Wallach[2]) hält das Vorkommen von Sabinen im Wasserfenchelöl nicht für ausgeschlossen.

In den höher als Phellandren siedenden Fraktionen findet sich ein im Geruch lebhaft an Cuminaldehyd erinnernder Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, das Phellandral, der von Schimmel & Co.[3]) entdeckt worden ist. Seine Konstitutionsformel sowie seine Verbindungen und Eigenschaften sind in Bd. I, S. 542 aufgeführt.

Aus den nicht mit Bisulfit reagierenden Anteilen konnte durch wiederholte sorgfältige Fraktionierung ein „Androl" genannter[3]) Alkohol von folgenden physikalischen Eigenschaften isoliert werden: Sdp. 197 bis 198°, $d_{15°}$ 0,858, $\alpha_D - 7°10'$, $n_{D20°}$ 1,44991. Er besitzt den charakteristischen Geruch des Wasserfenchelöls in hohem Maße und scheint dessen Hauptträger zu sein. Mit Carbanil wurde ein Phenylurethan erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 42 bis 43° schmolz, und nach dessen Elementaranalyse dem Androl wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{20}O$ zukommt. Bei der Oxydation dieses Alkohols konnten weder Aldehyde noch Ketone erhalten werden.

Aus den um 230° siedenden Anteilen ließ sich mit Phthalsäureanhydrid ein rosenartig riechender Alkohol isolieren, der ein Diphenylurethan vom Smp. 87 bis 90° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol) lieferte. Die Menge war für eine nähere Untersuchung zu gering.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 75 (1907), 141.
[2]) Terpene und Campher. II. Aufl. Leipzig 1914, S. 485. Anm.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 91; Oktober 1905, 71.

994. Öl von Oenanthe crocata.

Aus der in England häufigen und in der Bretagne und im ganzen westlichen Frankreich verbreiteten, außerordentlich giftigen *Oenanthe crocata* L. hat F. Tutin[1]) ein alkoholisches Extrakt gewonnen, das bei der Destillation mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 0,1 %, berechnet auf trocknes Kraut, ein blaßgelbes, nicht angenehm riechendes ätherisches Öl lieferte von den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9381, Drehung + 1° 16′ im 2,5 cm-Rohr. Es siedete bei 100 bis 200° (100 mm), der größte Teil ging zwischen 180 und 200° über. In dem Öl wurde Furfurol nachgewiesen.

995. Öl von Oenanthe sarmentosa.

Aus verschiedenen Teilen von *Oenanthe sarmentosa*[2]), einer in Nord-Kalifornien, West-Washington und Oregon sehr verbreiteten Umbellifere, gewannen F. J. Goodrich und E. V. Lynn[3]) die ätherischen Öle.

BLÄTTERÖL.

Das mit 0,038 % Ausbeute, auf das trockene Material bezogen, erhaltene Blätteröl hatte einen aromatischen Geruch, ähnlich wie Dillöl, und folgende Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,9188, $[\alpha]_{D20°}$ + 7,78°, $n_{D20°}$ 1,4918, Erstp. — 12°. 20 ccm des Öls gaben folgende Fraktionen: 161 bis 165° 1,0 ccm, 165 bis 170° 6,5 ccm, 170 bis 175° 5 ccm, 179 (?) bis 190° 4 ccm, 190 bis 210° 1,0 ccm, Rückstand 2,5 ccm. Demnach bestand das Öl in der Hauptsache aus Terpenen. Beim Stehen wurde das anfänglich hellgelbe Öl rötlichbraun und setzte Kristalle von Schwefel (Smp. 113°) ab, ein Zeichen, daß es eine schwefelhaltige Verbindung enthielt. Außerdem wurde Furfurol (Rotfärbung mit Anilin und Salzsäure) nachgewiesen.

WURZELÖL.

Aus den Rhizomen und Wurzeln wurden 0,1 %, auf die trockene Droge bezogen, eines braungelb werdenden, weniger angenehm riechenden Öls mit folgenden Konstanten erhalten: $d_{15,5°}$ 0,9304, $[\alpha]_{D20°}$ + 7,52°, $n_{D20°}$ 1,4898. Es enthielt einen

---

[1]) Pharmaceutical Journ. 87 (1911), 296.

[2]) Es wird nicht gesagt, ob es sich um *Oenanthe sarmentosa* Boland. oder *Oe. sarmentosa* Presl handelt, vgl. *Index Kewensis*.

[3]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 17 (1928), 1101.

größeren Prozentsatz sauerstoffhaltiger Verbindungen, geringe Mengen Schwefel und Furfurol.

FRÜCHTEÖL.

Von diesem aromatisch, eucalyptusartig riechenden Öl, das beim Stehen ebenfalls braungelb wurde, erhielten die Verfasser 0,35 %, auf die trockenen Früchte bezogen. Das hauptsächlich aus Terpenen bestehende, u. a. α-Phellandren (Nitrit, Smp. 103°) und etwas Schwefel, aber kein Furfurol enthaltende Öl hatte die Konstanten: $d_{15,5^\circ}$ 0,9032, $[\alpha]_{D20^\circ}$ + 7,52°, n_{D20° 1,4942, Erstp. — 10,5°.

996. Hundspetersilienöl.

Das Kraut der Hundspetersilie, *Aethusa cynapium* L., haben F. B. Power und F. Tutin[1]) im lufttrockenen Zustand mit Alkohol extrahiert und das erhaltene Extrakt mit Wasserdampf ausdestilliert. Das ätherische Öl (0,015 % vom Gewicht des frischen Krauts) war anfangs farblos, nahm aber bald eine dunkelbraune Farbe an und hatte einen unangenehmen Geruch. Im Destillationswasser ließ sich Ameisensäure nachweisen. Der Destillationsrückstand (0,8 % des Gewichts der frischen Pflanze) löste sich zum Teil in Petroläther. Nach dem Verseifen des gelösten Anteils ließen sich daraus Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$ (Smp. 74°) und ein Alkohol (Smp. 140 bis 141°; $[\alpha]_D$ — 35,7°), isomer mit Phytosterol $C_{26}H_{44}O$, oder ein niederes Homologes isolieren. Die Verseifungslauge enthielt Ameisensäure und Buttersäure. Der in Petroläther unlösliche Anteil lieferte bei der Kalischmelze Ameisensäure, Buttersäure und Protokatechusäure.

997. Bärwurzöl.

WURZELÖL.

Die trockenen Wurzeln der Bärwurz, *Meum athamanticum* Jacq., gaben bei einer Destillation 0,67 % eines dunkelgelben, im Geruch dem Liebstocköl ungemein ähnlichen, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen oder festen Öls. d_{21° 0,999 und d_{30° 0,8971. Bei 170° beginnt es zu sieden, oberhalb 300° gehen grünblau gefärbte, sellerieartig riechende Anteile über. Bei der Destillation im Glaskolben verharzt etwa die Hälfte des Öls[2]).

[1]) Journ. Soc. chem. Industry 24 (1905), 938.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 43.

Frische, im sächsischen Erzgebirge gesammelte Wurzeln gaben 0,48 % Öl[1]). Es war dünnflüssig, von pomeranzengelber Farbe und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9807, α_D — 1° 55', $n_{D20°}$ 1,51898, S. Z. 10,3, E. Z. 151,2. Zur Lösung genügten 10 Vol. 80%igen Alkohols nicht; dagegen löste es sich leicht in 90%igem Alkohol (0,3 Vol. u. m.), die verdünnte Lösung war aber auch nicht klar, sondern zeigte minimale Opalescenz. Im Geruch erinnerte das Öl an Liebstock- und Sellerieöl.

KRAUTÖL.

In der Umgebung von St. Andreasberg im Harz gesammeltes Kraut derselben Pflanze lieferte bei der Destillation 0,88 % eines dunkelrotbraunen Öls von sellerieartigem Geruch[2]). Es löste sich in 3 Vol. 90%igen Alkohols; $d_{15°}$ 0,9053; $n_{D20°}$ 1,50327; S. Z. 8,8; E. Z. 63,1. Die Drehung war wegen der dunklen Farbe nicht bestimmbar. Aus dem Öl schieden sich weiße Kristalle ab, die zunächst bei 83 bis 84° und nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 91° schmolzen, und die vielleicht mit Guajol identisch sind.

998. Öl von Selinum Monnieri.

Aus den in China unter dem Namen *„She-chuang-tzu"* bekannten und als Aphrodisiakum und Sedativum verwendeten Früchten von *Selinum Monnieri* L. gewann Manzo Nakao[3]) durch Wasserdampfdestillation 1,3 % eines hellgelben, nach Terpentinöl riechenden ätherischen Öls, das folgende Konstanten hatte: $d_{15°}$ 0,896, $[\alpha]_D$ — 42,7°, S. Z. 1,63, V. Z. 23,62, V. Z. nach Actlg. 51,35. Von dem Öl wurden drei Fraktionen erhalten: 154 bis 157°, ($[\alpha]_D$ — 55,42°, enthielt l-Pinen, nachgewiesen durch das Chlorhydrat und das Nitrosochlorid), 157 bis 160° ($[\alpha]_D$ — 53,4°, enthielt Camphen)[4]) und 200 bis 250° ($[\alpha]_D$ — 33,14°, enthielt einen Ester [V. Z. 229], aus l-Borneol und Isovaleriansäure bestehend). Phellandren, Cineol und Terpineol konnten nicht nachgewiesen werden.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1918**, 7.

[2]) Ebenda April **1913**, 108.

[3]) Yakugakuzasshi Nr. 462 (1920). Nach Journ. de Pharm. et Chim. VII. **23** (1921), 141.

[4]) Die Art des Nachweises ist nicht angegeben.

999. Öl von Cnidium officinale.

Die Wurzeln der in Japan wild wachsenden oder kultivierten Umbellifere *Cnidium officinale* Makino werden von chinesischen, japanischen und koreanischen Ärzten bei Nervenkrankheiten und Frauenleiden verwendet.

Sakei[1]) gewann bei der Destillation der Wurzeln 0,82 % linksdrehendes Öl vom spezifischen Gewicht 1,030 bis 1,034. Als Bestandteile werden von ihm angegeben: eine ungesättigte Säure $C_{12}H_{10}O_3$ (?), ein Alkohol $C_{10}H_{18}O_3$ und ein Lacton (?) $C_{12}H_{18}O_2$.

Durch Dampfdestillation der trockenen Wurzeln erhielt Y. Murayama[2]) 1,5 % eines gelblichbraunen ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{17°}$ 1,0133, α_D — 43,5°, $n_{D15°}$ 1,5107, S. Z. 11,5, V. Z. 247,4, V. Z. nach Actlg. 313,6. Das Öl enthielt ein Lacton $C_{12}H_{18}O_2$ (Sdp. 178 bis 180° [13 mm]; d 1,047; α_D — 65,0°; $n_{D17°}$ 1,5061), das anscheinend mit Sedanolid isomer war.

Ein ähnliches Ergebnis hatte die Untersuchung des ätherischen Öls von Wurzeln derselben Stammpflanzen aus Yamato und Sendai (Satsuma). Außer dem Hauptbestandteil, dem Cnidium-Lacton (isomer dem Sedanolid), fanden Y. Murayama und T. Itakagi[3]) eine kleine Menge Sedanonsäure, Smp. 113°.

1000. Liebstockwurzelöl.

Oleum Levistici. — Essence de Livèche. — Oil of Lovage.

Herkunft. Alle Teile der als Arzneigewächs angebauten Liebstockpflanze, *Levisticum officinale* Koch (*Angelica levisticum* Baillon; *Ligusticum levisticum* L.), riechen stark aromatisch und enthalten ätherisches Öl. Früher wurde nur das der Wurzel dargestellt, neuerdings wird aber auch das der Früchte und des Krautes gewonnen.

Nach H. Geiger[4]) wird Liebstock oder Liebstöckl entweder im November oder Dezember, oder wegen seiner Empfindlichkeit gegen Kälte im März auf

---

[1]) Mitt. d. med. Gesellschaft zu Tokio **1916**, 358 (Nr. 6); Schweiz. Apotheker-Ztg. **55** (1917), 226.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1921**, Nr. 477, S. 951. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **41** (1922), A. 268.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1923**, Nr. 493, S. 143. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), A. 625.

[4]) Heil- u. Gewürzpflanzen **1** (1917), 33, 68, 102.

mit Stallmist gedüngtes Stoppelfeld nach zweiter Tracht gesät oder gedrillt. Für eine zu bebauende Fläche von einem Tagwerk[1]) sind hierzu etwa 2 kg Samen erforderlich. Die Behandlung der einjährigen Pflänzchen ist dieselbe wie bei der Engelwurz[2]), nur mit dem Unterschiede, daß für sie beim Verpflanzen im Herbst aufs freie Feld ein 40 cm Quadratabstand genügt. Beim Überwintern der zweijährigen Pflanzen ist darauf zu sehen, daß sie durch Zudecken mit langem Stroh vor dem Erfrieren bewahrt werden. Liebstock gedeiht in rauhen Lagen, bedarf aber eines guten, fetten Bodens.

Gewinnung. Die aromatisch riechenden Wurzeln des Liebstocks geben bei der Destillation mit Wasserdampf, wenn ganz frisch 0,1 bis 0,2, halbwelk 0,3 bis 0,6, trocken 0,6 bis 1 % Öl, dessen Geruch dem des Angelicaöls ähnelt. Je nachdem frische oder getrocknete Wurzel destilliert wird, erhält man gelbe oder braune Öle, die zwar im spezifischen Gewicht nur geringe Unterschiede aufweisen, bei der Destillation aber ein verschiedenes Verhalten zeigen[3]). Wird trockne Liebstockwurzel destilliert, so erscheint mit dem Öl von Beginn der Destillation an, besonders aber gegen deren Ende, eine gelbe, klebrige, harzige Masse, die sich zum Teil im Ausflußrohr der Vorlage ansetzt, der Hauptmenge nach aber im Öl gelöst bleibt. Bei der Destillation von grüner Wurzel ist von diesem Harz kaum etwas zu merken. Ist die Wurzel ganz frisch geerntet, so tritt dieser Harzbelag überhaupt nicht auf. Wird ein aus grüner Wurzel erhaltenes Öl rektifiziert, so ist fast das ganze Öl flüchtig; Öl aus trockner Wurzel hinterläßt dagegen große Mengen von Harz.

Eigenschaften. d_{15° 1,00 bis 1,05; α_D inaktiv oder schwach rechts-, bis $+6^\circ$, seltener linksdrehend[4]), bis etwa -1°; n_{D20° 1,536 bis 1,554; löslich in 2 bis 4 Vol. 80 %igen Alkohols, klar oder mit geringer Trübung. S. Z. 2 bis 16; E. Z. 175 bis 232; E. Z. nach Actlg. (2 Bestimmungen) 227,8[5]) u. 227,7. Die hohe E. Z. des Liebstockwurzelöls scheint nicht durch einen Ester, sondern durch eine lactonartige Verbindung, über die aber noch nichts bekannt ist, verursacht zu werden.

[1]) 1 bayr. Tagwerk = 34,07 a.

[2]) s. unter Angelicawurzelöl S. 542.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 9.

[4]) Ursprünglich rechtsdrehende Öle scheinen beim Lagern in linksdrehende überzugehen. Vgl. eine ähnliche Beobachtung bei Angelicawurzelöl.

[5]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 60.

Zusammensetzung. Destilliert man das durch alkoholisches Kali verseifte Öl mit Wasserdampf und unterwirft es dann der fraktionierten Destillation im Vakuum, so erhält man nach R. Braun[1]) eine bei 176° (Luftdruck) siedende Fraktion ($d_{15°}$ 0,8534; α_D + 5°) von der Zusammensetzung eines Terpens. Als Hauptfraktion isolierten Schimmel & Co.[2]) eine zwischen 107 und 115° (15 mm) siedende Flüssigkeit, aus der sich ein bei gewöhnlichem Luftdruck von 217 bis 218° siedender Teil absondern ließ, der beim Abkühlen kristallinisch erstarrte und alle Eigenschaften des festen d-α-Terpineols zeigte; α_D (im überschmolzenen Zustand) + 79° 18′ bei 22° (Terpinylphenylurethan, Smp. 112°; Terpineolnitrolpiperidin, Smp. 151 bis 152°). Das aus dem Terpineol dargestellte Dijodhydrat schmolz bei 77 bis 78°.

1001. Öl der Liebstockfrüchte.

Die Früchte des Liebstocks geben bei der Destillation 0,8 bis 1,1 % eines dem Destillat aus den Wurzeln ähnlichen Öls. $d_{15°}$ 0,935 bis 0,936; α_D + 11° 10′ (1 Bestimmung); $n_{D20°}$ 1,51308. S. Z. 2,8; E. Z. 125,2; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen, nicht klar löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

1002. Liebstockkrautöl.

Frisches Kraut und Blütenschäfte des Liebstocks geben 0,05 bis 0,15 % Öl, das im Geruch dem der Wurzel ähnlich ist.

$d_{15°}$ 0,904 bis 0,945; α_D + 16 bis + 46°; $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,487 (2 Bestimmungen); S. Z. 2,8 bis 4,6 (2 Bestimmungen); E. Z. 152,6 bis 152,7 (2 Bestimmungen); löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen und in 3 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols unter Opalescenz oder Abscheidung von Flocken.

1003. Angelicawurzelöl.

Oleum Angelicae. — Essence d'Angélique. — Oil of Angelica.

Herkunft. Die Engelwurz, *Archangelica officinalis* Hoffm. (*Angelica archangelica* L.), wächst stellenweise durch das ganze nördliche Europa bis Sibirien und wird vielfach als Arzneidroge

---

[1]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 2, 18.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 27; Oktober 1897, 9, Anm. 3.

und zur Likörbereitung kultiviert. Die Pflanze ist die stattlichste unter den nordeuropäischen Umbelliferen und enthält in allen Teilen, besonders reichlich aber in der Wurzel und der Frucht, ein eigenartig aromatisches, ätherisches Öl. Im hohen Norden Europas, in Norwegen, Schweden und Finnland, auf Island und in Grönland dienen die frischen, grünen Pflanzenteile als beliebtes Gemüse[1]).

Zum Anbau empfiehlt H. Geiger[2]), im Herbst auf Feldbreite mit der Hacke kleine Rillen in einer Entfernung von 30 bis 40 cm zu machen und den Samen, der ganz frisch sein muß, weil er nur kurze Zeit keimfähig bleibt, dünn mit der Hand zu säen oder zu drillen. Nach der Saat wird zugerecht und geeggt. Im April des nächsten Jahres werden die jungen Pflänzchen an der Erdoberfläche sichtbar, sie wachsen bei öfterem Durchhacken rasch zu kleinen Pflanzen heran und werden im Herbst mit dem Spaten ausgegraben. Man trennt die dichtgedrängten, stark durcheinander gewachsenen Pflanzen voneinander, entfernt das grüne Kraut und pflanzt sie im Quadratverband von 50 cm auf mit Stallmist gedüngte Getreidestoppel oder auf Boden mit zweiter Tracht. Vielfach breitet man über die Pflanzen, um sie vor Kälte zu schützen, langhalmiges Stroh aus. Im folgenden Frühjahr ist, solange die jungen Triebe noch nicht sichtbar sind, mit der Hacke aufzulockern oder zu eggen und für das Tagwerk je ein Zentner Ammoniaksuperphosphat (9 : 9) zu streuen, hierauf mehrmals gut zu hacken und zum mindesten einmal (im Mai) zu jäten. Dies ist nicht mehr nötig, wenn die Entwicklung der Kulturen so vorgeschritten ist, daß sie sich geschlossen haben und kein Unkraut mehr aufkommen lassen. Von sorgsamen Züchtern wird die Anlage des Blütenschaftes herausgeschnitten, um dadurch zu bewirken, daß die gesamten Nährstoffe dem Wurzelkörper zugute kommen.

Angelica darf nicht auf frisch gedüngtem Land angebaut werden, da sie sonst von Drahtwürmern angegriffen wird. Auf diese Schädlinge sind die Kronen der jungen Pflanzen beim Stecken zu untersuchen; befallene Pflanzen sind auszuscheiden.

Über die Kultur der Angelica in Thüringen berichtet E. Schmidt[3]).

Gewinnung. Praktische Anwendung findet sowohl das Öl der Wurzeln, wie das der Früchte (Angelicasamenöl). Das Destillationsmaterial stammt meist aus Thüringen und Sachsen (Erzgebirge), doch werden gelegentlich auch Früchte aus Frankreich, aus Mähren und dem Harz zur Ölgewinnung benutzt.

---

[1]) Schübeler, Die Pflanzenwelt Norwegens. 1888. S. 280 u. 303. — M. Rikli, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **48** (1910), 48, 49, 65, 81, 97; Apotheker-Ztg. **25** (1910), 157.

[2]) Heil- und Gewürzpflanzen **1** (1917), 33, 68, 102.

[3]) Ebenda **8** (1925), 55; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 4.

Die Ausbeute aus trockner Wurzel beträgt 0,35 bis 1 %, aus frischer Wurzel, die ein feineres Öl liefert, 0,1 bis 0,37 %.

Eigenschaften. Das Wurzelöl ist, wenn frisch destilliert, eine fast farblose, angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren durch den Einfluß von Luft und Licht gelb bis bräunlich färbt. Der Geruch ist sehr aromatisch, pfefferartig, mit einem leisen Anklang an Moschus. Der Geschmack ist gewürzhaft. d_{15° 0,859 bis 0,918; bei den Thüringer Destillaten sind häufig niedrigere spez. Gewichte, bis herunter zu 0,853[1]) beobachtet worden. α_D + 16[2]) bis + 41°; n_{D20° 1,476 bis 1,488; S. Z. bis 5; E. Z. 12 bis 39; E. Z. nach Actlg. 30 bis 75; löslich in 0,5 bis 6 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr, manchmal mit geringer Trübung.

Über die Eigenschaft des Angelicawurzelöls, seine Drehung beim Lagern stark zu verändern, sind im Laboratorium von Schimmel & Co. Beobachtungen angestellt worden. Ein selbstdestilliertes Öl, das anfangs eine Drehung von über + 27° aufwies, hatte nach 6 Jahren eine solche von + 8°. Der Verlauf der Drehungsänderung geht aus den folgenden Angaben hervor:

16. II. 21.	α_D	+ 27° 14′		16. I. 23.	α_D	+ 10° 8′
24. III. 21.	„	+ 16° 35′		5. XII. 23.	„	+ 8° 54′
8. VI. 21.	„	+ 14° 43′		1. XII. 24.	„	+ 8° 42′
30. IX. 21.	„	+ 14° 43′		21. X. 25.	„	+ 8° 13′
22. IV. 22.	„	+ 14° 16′		13. XII. 26.	„	+ 7° 55′
21. X. 22.	„	+ 10° 30′		1. VIII. 27.	„	+ 8° 7′

Es ist noch unbekannt, welche Bestandteile des Öls an diesem Vorgang beteiligt sind. Da man Ähnliches bei Manila-Elemiöl beobachtet hat, so kann man vermuten, daß in dem in beiden Ölen vorhandenen Phellandren die Ursache der Drehungsverminderung zu suchen ist.

Zusammensetzung. Von dem von F. Beilstein und E. Wiegand[3]) untersuchten Öl ging bei der Destillation die Hauptmenge von 160 bis 175° über, ein kleiner Teil siedete zwischen 175

---

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 9.

[2]) Ein französisches, aus frischen Wurzeln gewonnenes Öl hatte eine niedrigere Drehung (+ 6° 42′) und höhere Säure- und Esterzahlen (S. Z. 7,20; E. Z. 45,07). Bull. Roure-Bertrand Fils Oktober **1921**, 33.

[3]) Berl. Berichte **15** (1882), 1741.

und 200°, und noch weniger oberhalb 200°. Die niedrigste Fraktion hatte nach wiederholtem Sieden den konstanten Siedepunkt 158° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Das Terpen absorbierte 1 Mol. Salzsäuregas, schied aber kein festes Chlorhydrat ab. Der von 170 bis 175° übergehende Anteil bildete das Hauptprodukt und entsprach ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}$. Aus dieser Fraktion kristallisierte nach dem Einleiten von Chlorwasserstoffsäure ein festes, bei 127° schmelzendes Chlorhydrat aus. Nach mehrmaligem Sieden über Natrium ging der ursprünglich von 175 bis 200° destillierende Anteil konstant bei 176° über. Die Analyse deutet auf ein Gemenge von Terpen und Cymol hin. Aus dem schwerer flüchtigen Teil des Öls wurde ein bei 250° siedender Kohlenwasserstoff, vermutlich ein Sesquiterpen, isoliert.

L. Naudin[1]) erhielt durch Fraktionieren ein pfefferartig riechendes Terpen vom Sdp. 166°, das er β-Terebangelen nannte.

Schimmel & Co.[2]) wiesen in dem Öl durch Darstellung des Nitrits die Gegenwart von Phellandren nach. Da die Lösung des Phellandrennitrits in Chloroform den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenkt, und da die Drehung des Nitrits der des Kohlenwasserstoffs entgegengesetzt ist, so ist damit erwiesen, daß im Angelicawurzelöl d-Phellandren enthalten ist.

Aus den Untersuchungen von Beilstein, Wiegand und Naudin geht hervor, daß außerdem noch andre Terpene (wahrscheinlich Pinen) vorhanden sind. Jedenfalls dürfte das β-Terebangelen Naudins als ein Gemisch von Phellandren mit einem niedriger siedenden Terpen anzusehen sein. H. Haensel[3]) ist aber der Ansicht, daß Phellandren das einzige Terpen des Angelicawurzelöls ist.

Die hochsiedenden Anteile, in denen der Träger des moschusartigen Geruchs enthalten ist, haben G. Ciamician und P. Silber[4]) untersucht. Aus einem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Ölnachlauf hatten sich beim Stehen feine Kristallblättchen vom Smp. 74 bis 77° abgesetzt. Die Menge war zu einer genauen Untersuchung zu gering, doch lag vermutlich das Anhydrid einer Oxysäure vor. Das im Vakuum überdestillierte Öl wurde mit

[1]) Bull. Soc. chim. II. **39** (1883), 407. — Compt. rend. **96** (1883), 1153.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 3.

[3]) Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1620.

[4]) Berl. Berichte **29** (1896), 1811.



Angelicafeld in Miltitz.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

alkoholischer Kalilauge verseift. Der nicht verseifbare Anteil besaß den charakteristischen Geruch der Sesquiterpene und siedete zwischen 240 und 270°. Aus der Kalilauge schied Schwefelsäure zwei Säuren ab, 1) eine Valeriansäure und zwar inaktive Methyläthylessigsäure, deren Kalksalz mit 5 Mol. Wasser kristallisiert; 2) Oxypentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_3$, die, aus Äther kristallisiert, sternförmig gruppierte Nädelchen vom Smp. 84° bildet. Von den Derivaten dieser Säure wurden dargestellt das Bariumsalz, die Acetoxypentadecylsäure vom Smp. 59°, die Brompentadecylsäure, Smp. 65°, und endlich die in perlmutterglänzenden Schüppchen kristallisierende, bei 78 bis 79° schmelzende Jodpentadecylsäure. Bemerkenswert ist, daß das nächst niedere Homologe der Oxypentadecylsäure, die Oxymyristinsäure, im Öl der Angelicafrüchte enthalten ist.

Ebenfalls in einem Destillationsnachlauf des Öls haben E. Böcker und A. Hahn[1]) ein kristallinisches Lacton von der Bruttoformel $C_{15}H_{16}O_3$ gefunden. Aus 200 g Nachlauf wurden 10 g Lacton erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Äther und Petroläther bei 83° schmolz. Es siedete ohne Zersetzung bei 10 mm oberhalb 250° ($\alpha_D \pm 0$) und löste sich weder in kalter, noch in heißer, wäßriger Natron- oder Kalilauge, wohl aber in heißer alkoholischer Kalilauge. Der Körper ist ungesättigt; durch Bromieren in eisessigsaurer Lösung entsteht ein Dibromid, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 143 bis 145° unter Zersetzung schmilzt. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich ein Chlorhydrat vom Smp. 101°. Versuche, die freie Oxysäure darzustellen, blieben ohne Erfolg. Aus der Beständigkeit und der Neigung zur Rückbildung nach der Verseifung schließen die Autoren, daß das Lacton ein γ-Lacton ist.

Aus den hochsiedenden Anteilen des Angelicawurzelöls isolierte M. Kerschbaum[2]) nach der von Ciamician und Silber gegebenen Vorschrift die von letzteren bereits gefundene Oxypentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_3$. Neben dieser Säure schienen noch niedere und höhere Homologe vorzukommen, die im ursprünglichen Öl wahrscheinlich ebenso wie die genannte Säure als Lactone vorhanden sind. Durch Oxydation der Oxypenta-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 83 (1911), 243.
[2]) Berl. Berichte 60 (1927), 902.

decylsäure mit Chromsäure zu Tridecan-1,13-dicarbonsäure (Smp. 113 bis 114°) wurde ihre Konstitution als die einer Pentadecanol-15-säure-(1) erwiesen. Beim Erhitzen des Silbersalzes der Brompentadecylsäure mit Xylol erhielt Kerschbaum neben unveränderter Säure und Oxypentadecylsäure eine geringe Menge eines nicht mehr in kalter Lauge löslichen, stark moschusartig riechenden Öls, das wahrscheinlich ein Lacton mit 16 Gliedern im Ring darstellte[1]).

Die Destillationswässer, die bei der Darstellung des Öls abfallen, enthalten[2]) Diacetyl (Osazon, Smp. 239 bis 240°), Methylalkohol (Benzoat, Sdp. 199 bis 202°; $d_{15°}$ 1,0894; E. Z. 409, ber. 412; Oxalat, Smp. 54 bis 55°), Äthylalkohol (Benzoat, Sdp. 213 bis 213,5°; $d_{15°}$ 1,0576; E. Z. 372,9, ber. 373,9), Furfurol (Farbreaktion mit essigsaurem Anilin), sowie eine nach Pyridin riechende Base.

1004. Angelicasamenöl.

Ausbeute. Angelicafrüchte geben bei der Destillation 0,6 bis 1,5 % Öl. Aus ungarischem Samen gewann B. Pater[3]) nur 0,32 % Öl.

Eigenschaften. Das Öl der Früchte ist dem aus den Wurzeln erhaltenen sehr ähnlich. $d_{15°}$ 0,851 bis 0,890; α_D + 11° bis + 13°30′[4]); $n_{D20°}$ 1,484 bis 1,491; S. Z. bis 2,2; E. Z. 15 bis 30; E. Z. nach Actlg. 27 bis 49; löslich in 5 bis 9 Vol. 90 %igen Alkohols, bisweilen mit Opalescenz bis Trübung, die in einzelnen Fällen sehr stark ist.

E. Kopp[5]) berichtet über 3 Öle aus Klausenburger Zucht, die teilweise abweichende Eigenschaften besaßen. $d_{15°}$ 0,8883 bis 0,8995; $[\alpha]_D$ — 1 bis — 6,2°; $n_{D20°}$ 1,4846 bis 1,4848; S. Z. 1,7 bis 6,7; E. Z. 24,7 bis 62,2; E. Z. nach Actlg. 46,3 bis 140,2.

[1]) Vgl. Haarmann & Reimer, D.R.P. 449217. Verfahren zur Darstellung moschusartig riechender Lactone mit einem Lactonring von mehr als 12 Gliedern.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 20.

[3]) Heil- und Gewürzpfl. **7** (1924), 144.

[4]) K. Irk (Kisérletügyi Közlemenyek **16** [1913], Heft 5) hat bei ungarischem Öl bis + 14,62° beobachtet.

[5]) Pharm. Zentralh. **69** (1928), 353.

Zwei in Miltitz destillierte Öle aus Blüten und aus Dolden seien hier aufgeführt:

	Öl aus frischen Blüten mit Samenansatz	Öl aus Dolden
Ausbeute	0,187 %	Nicht festgestellt.
$d_{15°}$	0,8477	0,8829
α_D	+2° 30′	+0° 57′
$n_{D20°}$	1,48451	1,48712
S. Z.	1,6	3,7
E. Z.	22,4	33,6
E. Z. nach Actlg.	37,3	65,3
Löslichkeit in 90 %igem Alkohol	Löslich in 6—7 Vol. unter Paraffinabscheidung.	Löslich in 5,5 Vol. und mehr. Sehr schwacher Geruch.

Zusammensetzung. Weder die von R. Müller[1]) noch die von L. Naudin[2]) ausgeführten Untersuchungen über die Terpene des Samenöls führten zu einem Ergebnis.

Der einzige bestimmt nachgewiesene Kohlenwasserstoff ist das Phellandren[3]). Möglicherweise ist aber, wie bei dem Öl aus den Wurzeln, das Phellandren nicht das einzige Terpen.

Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurden von Müller nach dem Verseifen des Öls mit alkoholischem Kali zwei Säuren gefunden. 1. Valeriansäure, und zwar, wie aus den Eigenschaften des Bariumsalzes hervorging, Methyläthylessigsäure. 2. Oxymyristinsäure, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 51°. Sie findet sich in den höchst siedenden und in den nicht flüchtigen Anteilen. Dargestellt und analysiert wurden verschiedene Salze sowie die Benzoyloxymyristinsäure, die in kleinen, weißen Blättchen kristallisiert und bei 68° schmilzt.

1005. Angelicakrautöl.

Frisches Angelicakraut gibt bei der Destillation 0,015 bis 0,1 % Öl[4]), das sich im Geruch wenig oder gar nicht von dem Wurzelöl unterscheidet. $d_{15°}$ 0,855 bis 0,890; α_D + 8 bis + 28°; $n_{D20°}$ 1,477 bis 1,483; S. Z. bis 3; E. Z. 17 bis 24; E. Z. nach Actlg. 51,3 (1 Bestimmung); löslich in 2,5 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols, manchmal mit geringer Opalescenz[5]).

---

[1]) Berl. Berichte **14** (1881), 2476.

[2]) Bull. Soc. chim. II. **37** (1882), 107; Compt. rend. **93** (1881), 1146.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 3.

[4]) Ebenda April **1895**, 10.

[5]) Vgl. ebenda April **1911**, 20.

1006. Japanisches Angelicaöl.

Herkunft. In Japan werden zwei Arten der Angelica wegen ihrer Wurzeln kultiviert. Es sind dies *Angelica refracta* Fr. Schmidt (japanisch *Senkiyu*) und *Angelica anomala* Lall. = *Angelica japonica* A. Gray (japanisch *Biyakushi*)[1]. Von welcher Art das unten beschriebene Öl abstammt, ist ungewiß. Die japanische Angelicawurzel[2]) ist ziemlich arm an Öl, denn sie enthält nur 0,07 bis 0,1 % davon.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,908; α_D — 1° 40′; $n_{D20°}$ 1,49110; S. Z. 10,6; E. Z. 40. Bei + 10° schied das eine der beiden untersuchten Öle Kristalle aus und erstarrte bei 0° breiartig. Die durch Ausfrieren und Absaugen erhaltenen Kristallmassen hatten die Eigenschaften einer Fettsäure, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 62 bis 63° gefunden wurde (unreine Oxypentadecylsäure?). Die Siedetemperatur des Öls lag zwischen 170 und 310°. Die zuletzt übergehenden Anteile waren von schön blaugrüner Farbe. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten und bestand größtenteils aus der nicht überdestillierten Säure.

Der Geruch des japanischen Öls ist ungemein intensiv und nachhaltig, schärfer als der des deutschen Öls, und hat auch den dieses Öl charakterisierenden Anklang an Moschus.

Aus den Früchten der japanischen Angelica wurde von Murai 0,67 % Öl gewonnen[3]).

In der Wurzel von *Angelica anomala* var. *chinensis*[4]) *(Tang kuei)* ist nach B. E. Read und C. F. Schmidt[5]) ein gelblichbraunes ätherisches Öl, vermutlich identisch mit dem Lacton von Sakai[6]), enthalten.

1007. Öl von Pseudocymopterus anisatus.

Bei der Destillation der in den westlichen Vereinigten Staaten wildwachsenden, staudenartigen Pflanze *Pseudocymopterus ani-*

[1]) J. J. Rein, Japan. Leipzig 1886. Bd. II, S. 159.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 3; Oktober **1889**, 4; Oktober **1907**, 11.

[3]) Ebenda Oktober **1889**, 4.

[4]) Die Art ist im *Index Kewensis* nicht enthalten.

[5]) Suppl. Pharm. Journ. **111** (1923), 18. Nach Pharm. Zentralh. **65** (1924), 8.

[6]) Siehe Öl von *Cnidium officinale*, S. 539.

satus Gray (C. et R.) hat I. W. Brandel[1]) ein ätherisches Öl erhalten, dessen Geruch, ebenso wie der der Früchte, ausgesprochen anisartig ist. Das spezifische Gewicht des Öls, 0,978 bei 20° C., stimmt nahezu mit dem des Anis-, Sternanis- und Fenchelöls überein. Dennoch erstarrt das Öl nicht bei niederer Temperatur, ein Umstand, der der Gegenwart von Methylchavicol zugeschrieben wird.

1008. Asantöl. — Öl von Asa foetida.

Oleum Asae Foetidae. — Essence d'Ase Fétide. — Oil of Asafetida.

Herkunft. *Asa foetida,* Asant, Stinkasant oder Teufelsdreck, ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer *Ferula*-Arten. *Ferula alliacea* Boiss., im nordöstlichen und östlichen Persien wildwachsend, liefert die als *„Hing"* bekannte, meist in Indien verwendete *Asa foetida,* während der Asant des europäischen Handels, *„Hingra",* von *Ferula foetida* Regel (*F. scorodosma* Bentley et Trimen; *Scorodosma foetidum* Bunge) stammt, die in Süd-Turkestan, Persien und Afghanistan wächst[2]).

Die *Asa foetida,* die auf dem Londoner und Hamburger Markt erscheint, wird hauptsächlich von Häfen des persischen Meerbusens, wie Bender Abbas und Buschir, ausgeführt[3]).

Gewinnung. Asant gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 3 bis 19,6 % Öl. Hohe Ausbeuten sind besonders von J. C. Umney und S. W. Bunker[4]) sowie von E. F. Harrison und P. A. W. Self[5]) beobachtet worden.

Eigenschaften. Asantöl ist eine farblose bis gelbe oder braune Flüssigkeit[6]) von sehr unangenehmem, an Zwiebeln und Knoblauch erinnerndem Geruch. An einer großen Anzahl von Ölen, die aus persischer *Asa foetida* destilliert waren, stellten

---

[1]) Pharm. Review **20** (1902), 218.

[2]) G. Watt, The commercial products of India. London 1908, S. 534.

[3]) H. G. Greenish, Pharmaceutical Journ. **90** (1913), 729.

[4]) Chemist and Druggist **77** (1910), 205. — Perfum. Record **1** (1910), 165.

[5]) Pharmaceutical Journ. **88** (1912), 205; **89** (1912), 139; Chemist and Druggist **80** (1912), 269; **81** (1912), 202.

[6]) Nach H. M. Sechler u. M. Becker (Americ. Journ. Pharm. **84** [1912], 4) soll reine *Asa foetida* ein farbloses, solche, die mit Galbanum oder Ammoniacum verfälscht ist, ein gefärbtes Destillat geben.

Harrison und Self folgende Konstanten fest: $d_{15,5°}$ 0,915 bis 0,993, α_D + 10° 58′ bis — 17° 3′, $n_{D20°}$ 1,4942 bis 1,5259, Schwefelgehalt 8,9 bis 31,4 %.

Innerhalb der Grenzen dieser Werte lag ein von Schimmel & Co.[1]) in einer Ausbeute von 8,54 % destilliertes, blaßgelbes Öl. $d_{15°}$ 0,9218; α_D + 5° 28′; $n_{D20°}$ 1,49696; löslich in 3,5 bis 4 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols.

Ein aus Bombay stammendes Gummiharz[2]) lieferte 7,5 % eines Öls von etwas andern Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,993, α_D — 35° 55′, $n_{D20°}$ 1,5250, 37,8 % Schwefel. Der Schwefelgehalt des Öls wurde nach folgender Methode bestimmt:

Etwa 0,5 g Öl werden in ein etwa 150 ccm fassendes, mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenes Kölbchen gewogen und dazu durch das Kühlrohr nacheinander je 5 ccm Wasser und Salpetersäure ($d_{15,5°}$ 1,42) gebracht. Das Kölbchen wird nötigenfalls schwach erwärmt, um die Reaktion einzuleiten, die dann ziemlich lebhaft vor sich geht. Hierauf gibt man wiederum durch das Kühlrohr 3 g gepulvertes Bromkalium zu, kocht die Flüssigkeit 10 Minuten lang, läßt erkalten und setzt dann noch 5 g Natriumhydroxyd hinzu, das in wenig Wasser gelöst ist. Das nunmehr alkalische Gemisch wird in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne verdampft und geglüht, der Glührückstand in Wasser gelöst, die Salpeter- und salpetrige Säure durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt und das Sulfat in der üblichen Weise bestimmt.

Nach Harrison und Self kann man Asant am besten bewerten, wenn man den Schwefelgehalt des Öls auf aschefreie Droge umrechnet. Die bisherigen Erfahrungen haben ergeben, daß diese Zahl bei einer unverfälschten Ware nicht unter 1,5 % beträgt.

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung von H. Hlasiwetz[3]) ist das Öl sauerstoff- und stickstofffrei und enthält Hexenylsulfid, $(C_6H_{11})_2S$, und Hexenyldisulfid, $(C_6H_{11})_2S_2$.

Zu wesentlich andern Ergebnissen kam F. W. Semmler[4]), der einen geringen Sauerstoffgehalt und eine ganz andre Zusammensetzung der Sulfide fand. Er schied aus den niedrigst siedenden Fraktionen durch wiederholtes Destillieren über metallischem Kalium zwei Terpene ab:

Einen wahrscheinlich mit Pinen identischen Kohlenwasser-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 5.

[2]) Siehe Note 5, S. 549.

[3]) Liebigs Annalen **71** (1849), 23.

[4]) Arch. der Pharm. **229** (1891), 1. — Berl. Berichte **23** (1890), 3530; **24** (1891), 78.

stoff (d_{10° 0,8602; $\alpha_D + 32^\circ 30'$), der ein flüssiges Dibromadditionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ lieferte, und ein zweites Terpen in geringer Menge, das ein festes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ bildete.

Aus den höher siedenden Anteilen wurden folgende Verbindungen isoliert:

Ein Disulfid $C_7H_{14}S_2$ vom Sdp. 83 bis 84° (9 mm); d_{15° 0,9721; $\alpha_D - 12^\circ 30'$; es ist zu 45 % im Rohöl enthalten.

Ein Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$, das 20 % des Öls ausmacht; d_{14° 1,0121; Sdp. 126 bis 127° (9 mm); $\alpha_D - 18^\circ 30'$. Seinen widerlichen Geruch verdankt das Asantöl hauptsächlich diesem Körper.

Ein Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$ vom spezifischen Gewicht 0,9639 bei 22°; Sdp. 133 bis 145° (9 mm); $\alpha_D - 16^\circ$. Er ist zu 20 % im Rohöl enthalten. Beim Behandeln mit Natrium entsteht aus ihm Cadinen, $C_{15}H_{24}$.

Eine Verbindung $C_8H_{16}S_2$ vom Sdp. 92 bis 96° (9 mm).

Ein Disulfid $C_{10}H_{18}S_2$ vom Sdp. 112 bis 116° (9 mm).

1009. Galbanumöl.

Herkunft. Das Galbanumgummiharz oder Mutterharz ist der freiwillig aus dem Stamm und den stärkeren Zweigen ausfließende und an der Luft eingetrocknete Milchsaft der hauptsächlich in Persien wachsenden Umbelliferen *Ferula galbaniflua* Boissier et Buhse, *Ferula rubricaulis* Boissier (*Peucedanum rubricaule* H. Baillon; *Peucedanum galbanifluum* H. Baillon) und vielleicht auch *Ferula (Peucedanum) Schaïr* Borszczow.

Gewinnung und Eigenschaften. Der aromatische, nicht unangenehme Geruch des Galbanums wird durch dessen großen Gehalt an ätherischem Öl bedingt. Die Ausbeute bei der Destillation ist je nach dem Alter der Droge verschieden und schwankt zwischen 10 und 22 %.

Galbanumöl ist gelblich, hat das spez. Gewicht 0,905 bis 0,955[1]) und dreht den polarisierten Lichtstrahl entweder rechts oder links, $\alpha_D + 20^\circ$ bis -10°. Nach Hirschsohn[2])

---

[1]) E. F. Harrison u. P. A. W. Self, Pharmaceutical Journ. 89 (1912), 141; Chemist and Druggist 81 (1912), 204.

[2]) Jahresb. d. Pharm. 1875, 113.

liefert persisches Galbanum rechtsdrehendes, levantisches hingegen linksdrehendes Öl. n_{D20° 1,495 bis 1,507; S. Z. 1 bis 4,7; E. Z. 12 bis 28; E. Z. nach Actlg. 72 bis 99; meist löslich in 0,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Ein von P. Mössmer[1]) untersuchtes Öl, das fast vollständig zwischen 160 und 165° siedete, ist nicht als normal anzusehen, da bei der Destillation mit Wasser aus einer gläsernen Retorte, wie sie bei der Darstellung dieses Öls geschah, nur die niedrig siedenden Anteile, nicht aber die schwerflüchtigen, höheren Kohlenwasserstoffe erhalten werden können.

Der von 160 bis 161° siedende, rechtsdrehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ lieferte mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung, die vollständig mit der entsprechenden Verbindung aus Terpentinöl übereinstimmte. Mit Hilfe von Salpetersäure Terpinhydrat zu erhalten, gelang Mössmer nicht, während F. A. Flückiger[2]) bei der Darstellung des Terpinhydrats auf diesem Wege Erfolg hatte. Das Terpen des Galbanumöls ist d-Pinen, wie auch aus einer Untersuchung von H. Thoms und B. Molle[3]) hervorgeht, die das bei 125° schmelzende Hydrochlorid und das Nitrosochlorid vom Smp. 103° darstellten.

Die von 270 bis 280° siedende Fraktion enthält nach O. Wallach[4]) Cadinen, $C_{15}H_{24}$, dessen Gegenwart durch Darstellung des von 117 bis 118° schmelzenden Chlorhydrats bewiesen wurde.

Durch eine von F. W. Semmler und K. G. Jonas[5]) ausgeführte, eingehende Untersuchung des ganzen Öls sind noch einige andre Bestandteile bekannt geworden. Das untersuchte Öl hatte die Eigenschaften: Sdp. 55 bis 195° (15 mm), d_{25° 0,9353, $\alpha_{D25^\circ} + 8^\circ$, n_{D25° 1,49395.

In den niedrig siedenden Anteilen war neben α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°) auch β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 128°) anwesend. Bei der Prüfung auf Camphen wurde statt Isoborneol ein Gemisch der optisch-aktiven Terpineole vom Smp. 35 und 32°

---

[1]) Liebigs Annalen **119** (1861), 257.
[2]) Pharmakognosie. III. Aufl. 1891, S. 65.
[3]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 90.
[4]) Liebigs Annalen **238** (1887), 81.
[5]) Berl. Berichte **47** (1914), 2068.

erhalten. Die Bildung dieser Körper erklärt sich aus einer Wasseranlagerung an das Pinen bzw. β-Pinen. Myrcen[1]) ließ sich durch Überführung in Camphoren und durch Darstellung des α-Camphorentetrahydrochlorids leicht nachweisen. Eine Fraktion vom Sdp. 100 bis 120° (15 mm) ($d_{22°}$ 0,9504; $\alpha_{D22°}$ + 10°; $n_{D22°}$ 1,49181) besaß den eigenartigen, bitterlich-würzigen Geruch des Galbanumöls in besonders starkem Maße und enthielt eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vom Sdp. 105 bis 115° (15 mm): $d_{20°}$ 0,951, α_D + 6°, n_D 1,4918. Vielleicht liegt in ihr ein Keton vor, das sich sehr leicht enolisieren läßt. Bei der Oxydation liefert die Fraktion eine Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$, die mit alkalischer Bromlösung in eine Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ übergeht.

Eine weitere, durch wiederholte Destillation über Natrium gewonnene Fraktion zeigte die Eigenschaften: Sdp. 132 bis 138° (10 mm), $d_{19°}$ 0,9282, $\alpha_{D19°}$ + 33°, $n_{D19°}$ 1,50526. Sie lieferte beim Einleiten von Salzsäuregas l-Cadinenchlorhydrat. Es mag nach Semmler und Jonas aber dahingestellt bleiben, ob in dieser rechtsdrehenden Fraktion tatsächlich l-Cadinen vorkommt, dessen Linksdrehung durch einen stark rechtsdrehenden Körper verdeckt wird, oder ob das darin enthaltene rechtsdrehende Sesquiterpen erst durch Einwirkung der Salzsäure in l-Cadinen übergeht.

Der Anteil vom Siedepunkt 155 bis 165° (15 mm) ($d_{20°}$ 0,9720; α_D + 22°; n_D 1,50702) enthielt einen neuen tertiären Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, den die Autoren Cadinol nannten. Er spaltet leicht Wasser ab unter Bildung von Cadinen. Das Dihydrochlorid war mit dem des Cadinens identisch. Das Cadinol selbst bildet auch leicht ein Dihydrochlorid vom Smp. 117 bis 118°. Sowohl das aus dem Hydrochlorid regenerierte, wie auch das durch Wasserabspaltung gebildete Cadinen ließ sich mit Hilfe von Platin und Wasserstoff zu Tetrahydrocadinen reduzieren. Die Eigenschaften des Tetrahydrocadinens sind folgende: Tetrahydrocadinen aus regeneriertem Cadinen: Sdp. 125 bis 128° (10 mm), $d_{20,5°}$ 0,8838, $\alpha_{D20,5°}$ — 20°, $n_{D20,5°}$ 1,48045. Tetrahydrocadinen aus künstlichem Cadinen: Sdp. 125 bis 128° (10 mm), $d_{18,5°}$ 0,8846, $\alpha_{D18,5°}$ — 15°, $n_{D18,5°}$ 1,48221. Tetrahydrocadinen aus dem bei 118° schmelzenden Dihydrochlorid: Sdp. 125 bis 128° (10 mm), $d_{21,5°}$ — 52°, $n_{D21,5°}$ 1,48094.

---

[1]) S. Bd. I, S. 304.

Zur Ermittlung der Konstitution des Cadinols stellten L. Ruzicka und M. Stoll[1]) zunächst aus Galbanumöl durch fraktionierte Destillation und Kochen der Fraktion vom Siedepunkt 147 bis 162° (12 mm) mit alkoholischer Kalilauge ein blaugrün gefärbtes Rohcadinol dar, das durch Erhitzen mit Amylalkohol und Natrium auf 170° gereinigt und entfärbt wurde. Eine bei 155 bis 156° (12 mm) siedende Mittelfraktion hatte folgende, einem bicyclischen, einfach ungesättigten Alkohol $C_{15}H_{26}O$ entsprechende Konstanten: $d_{4°}^{14°}$ 0,9665, α_D + 7,7°, $n_{D14°}$ 1,5054, M_D 68,25. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung dieses Cadinols bei 0° wurde die Hauptmenge in Cadinendichlorhydrat (Smp. 117°) umgewandelt.

Beim Erhitzen des Cadinols mit Zinkstaub spaltete sich Wasser ab, und es entstand Cadinen. Die Ozonisation in Petrolätherlösung mit schwachem Ozon und Erhitzen des entstandenen Ozonids mit Wasser führte zu neutralen und sauren Spaltprodukten.

Die neutralen Ozonidspaltprodukte wurden zunächst zur Zerlegung der vorhandenen Peroxyde mit Natronlauge gekocht. Bei fraktionierter Destillation konnte eine Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$ (Sdp. 180 bis 184° [12 mm]) erhalten werden, die aus einem ungesättigten Ketonalkohol bestand. Durch Kochen dieses Ketonalkohols mit 95%iger Ameisensäure wurde das zweifach ungesättigte Keton $C_{15}H_{22}O$ (Sdp. 140 bis 145° [12 mm]), bzw. ein Gemisch beider gewonnen.

Der dehydrierende Abbau des Ketons mit Braunstein und Schwefelsäure führte zu Mellophansäure.

Aus den sauren Ozonidspaltprodukten konnte der Ester einer Säure $C_{15}H_{24}O_4$, das Peroxyd eines Ketoesters, gewonnen werden, der beim Kochen mit Kalilauge eine Ketonsäure $C_{15}H_{24}O_3$ (Sdp. 140° [0,3 mm]) ergab.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Untersuchung nehmen Ruzicka und Stoll unter Vorbehalt an, daß Cadinol aus einem Gemisch mindestens zweier Formen besteht, unter denen das α- oder β-Cadinol, bzw. das Gemisch beider, vorherrscht und die γ-Form mehr zurücktritt. Da es nicht gelang, das Cadinol aus einem kristallisierten Derivate zu regenerieren, sind die beim

---

[1]) Helvet. chim. acta 7 (1924), 94.

Abbau erhaltenen Resultate nur mit Vorsicht zu verwerten; sie geben aber ein Bild von den Verhältnissen der Sesquiterpenalkohole.

α-Cadinol. β-Cadinol. γ-Cadinol.

1010. Öl der Früchte von Ferula galbaniflua.

Aus den reifen Früchten von *Ferula Badra-Kema* (*Ferula galbaniflua*[1]) gewannen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[2]) durch Wasserdampfdestillation 2,35 % eines im Geruch an Kienöl erinnernden Öls mit den Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,8736, α_D + 16,16°, $n_{20°}$ (? $n_{D20°}$) 1,4765, löslich in 8 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 1,2, E. Z. 6,65, E. Z. nach Actlg. 31,78. Das Öl wurde bei 15 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt: 44 bis 65° 74,8 %, 65 bis 85° 1,9 %, 85 bis 98° 1,7 %, 98 bis 112° 1,6 % und 112 bis 125° 2 %.

In dem Öl waren vorhanden etwa bis zu 30 % d-β-Pinen (d-Nopinsäure, Smp. 126,5 bis 127°; l-Nopinon, Semicarbazon, Smp. 187 bis 188°), 40 % dl-α- und d-α-Pinen (Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 203 bis 204°), 1,5 % d-Limonen (trans-Dipenten-dichlorhydrat, Smp. 50°), 3 % eines nicht identifizierten Alkohols und 1 % eines Ketons, ferner — in der Hauptsache als Ester — Essig-, Butter-, Isovaleriansäure und eine bei 114 bis 116° schmelzende Säure. Bemerkenswert ist das Vorkommen von d-β-Pinen in dem Öl, da man diese Form des β-Pinens bisher in der Natur überhaupt noch nicht und nur einmal im Sulfat-Terpentinöl[3]) nachgewiesen hatte.

---

[1]) Im *Index Kewensis* wird nur die Bezeichnung *Ferula galbaniflua* Boissier et Buhse angeführt.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **120** (1928), 41.

[3]) Berl. Berichte **50** (1917), 623.

1011. Moschuswurzel- oder Sumbulwurzelöl.

Oleum Sumbuli. — Essence de Sumbul. — Oil of Sumbul.

Herkunft. Als „Sumbul" werden in Ostindien die Wurzeln mehrerer aromatischer Pflanzen bezeichnet, und zwar die Wurzel von *Nardostachys Jatamansi* DC. als *Sumbul Hindi,* die Wurzel von *Valeriana celtica* L. als *Sumbul Ekleti, Sumbul Ekelti, Sumbul Kumi* und *Sumbul italicus*[1], endlich die zur Verfälschung der echten Sumbulwurzel dienende Wurzel von *Dorema ammoniacum* Don. als *Bombay Sumbul* oder *Boi*[2]).

Die echte Sumbulwurzel stammt von *Ferula sumbul* Hooker fil. (*Euryangium sumbul* Kauffmann), einer in Samarkand und der Bucharei einheimischen Staude; sie wurde zuerst im Jahre 1835 nach Europa gebracht.

Eine unter der Leitung von B. A. Fedschenko und P. S. Massagetow[3]) vom russischen chemisch-physikalischen Institut in Moskau nach Turkestan unternommene Expedition brachte unter anderm harzige und wohlriechende Schirmpflanzen (Umbelliferen?) mit, die im Kuktschagebiet auf Tausenden von Hektaren wachsen. Auf Veranlassung der Forscher wurden in Tadschikistan, wo Sumbul (*Ferula sumbul* Hooker fil.) durch Raubwirtschaft fast ganz ausgerottet ist, alle Pflanzungsplätze des Sumbuls unter Staatskontrolle gestellt. In der Nähe der Stadt Pendjakent gründete man mit Unterstützung des einheimischen Wilajets eine Versuchsstation zur Pflege der Sumbulkulturen und der Sumbul ähnlichen Schirmpflanzen.

Eigenschaften[4]). Die Moschuswurzel liefert bei der Destillation 0,2 bis 1,37 % eines dickflüssigen, hell- bis dunkelbraunen Öls von schwach moschusartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,941 bis 0,964; α_D — 6° 20′ (2 Bestimmungen); $n_{D20°}$ etwa 1,50; S. Z. 4,1 bis 14,9 (3 Bestimmungen); E. Z. 29,9 bis 31,7 (2 Bestimmungen); V. Z. 24 bis 92. E. Z. nach Actlg. 72,8 (1 Bestimmung). In 10 Vol. 80 %igen Alkohols ist es nicht oder doch nicht völlig löslich, wohl aber im gleichen Teil oder auch noch weniger 90 %igen Alkohols.

Über die Bestandteile des Moschuswurzelöles ist nichts bekannt.

---

[1]) Pharmaceutical Journ. I. 7 (1848), 546.

[2]) F. A. Flückiger u. D. Hanbury, Pharmacographia II. Edit. 1879. S. 313.

[3]) Nach Chem.-Ztg. 49 (1925), 1050.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 63; 1929, 64.

1012. Ammoniacgummiöl.

Herkunft. Das Gummiharz Ammoniacum entsteht durch Eintrocknen eines durch Insektenstiche an den Stengeln gewisser Umbelliferen hervortretenden Milchsafts. Die Hauptmenge des Ammoniacums des europäischen Handels kommt aus Persien und wird von der Umbellifere *Dorema ammoniacum* Don. gewonnen, während *Ferula communis* var. *brevifolia* Mariz die marokkanische und *F. marmarica* Aschers. et Taub. die cyrenäische Droge liefert.

Gewinnung. Das Ammoniacgummi gibt bei der Destillation mit Wasserdampf nur sehr wenig ätherisches Öl. Schimmel & Co.[1]) erhielten hierbei 0,1 bis 0,3 %, während bei 7 Destillationen, die E. F. Harrison und P. A. W. Self[2]) ausgeführt haben, zwischen 0,08 und 0,2 % liegende Ausbeuten beobachtet wurden.

Eigenschaften[2])[3])[4])[5]). Das dunkelgelbe, kräftig nach dem Rohmaterial riechende Öl erinnert im Geruch lebhaft an Angelica. $d_{15°}$ 0,8855 bis 0,891; α_D + 1° 37′ bis + 1° 42′; $n_{D20°}$ 1,4723 bis 1,4808; S. Z. 3,7; E. Z. 40,5; E. Z. nach Actlg. 106,4; löslich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Unsre Kenntnis von der Zusammensetzung dieses Öls verdanken wir einer von F. W. Semmler, K. G. Jonas und P. Roenisch[5]) ausgeführten Untersuchung.

In den niedrig siedenden Anteilen des Ammoniacgummiöls war höchstwahrscheinlich ein Terpen enthalten, dessen Identifizierung aber nicht möglich war. Die verseiften Anteile vom Sdp. 68 bis 120° (11 mm) enthielten d-Linalool. Es wurde über die Natriumverbindung gereinigt und durch das Phenylurethan (Smp. 65°) gekennzeichnet. Offenbar ist das Linalool als Acetat anwesend. Auch Citronellylacetat scheint in den niedrigstsiedenden Anteilen vorzukommen. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure war aus den Terpenalkoholen ein Gemisch von Citral und Citronellal entstanden.

Die Fraktionen vom Sdp. 130 bis 140° (10 mm) konnten auch durch längeres Kochen über Natrium nicht sauerstofffrei erhalten

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 47.

[2]) Chemist and Druggist **81** (1912), 204; Pharmaceutical Journ. **89** (1912), 141.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 7.

[4]) A. Tschirch u. H. Luz, Arch. der Pharm. **233** (1895), 552.

[5]) Berl. Berichte **50** (1917), 1823. — P. Roenisch, Untersuchung des Ammoniacgummiöls. Dissertation. Breslau 1917.

werden infolge der Anwesenheit eines Sesquiterpenketons $C_{15}H_{26}O$. Sie enthielten ein hydriertes monocyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{26}$, das Ferulen. Zur Entfernung des Ketons reduzierten die Autoren die Fraktionen mit Natrium und Alkohol, wobei das Keton in den Alkohol $C_{15}H_{28}O$ überging, den sie dann weiter durch Kochen mit Natrium zerstörten. Der auf diese Weise gereinigte Kohlenwasserstoff zeigte die Daten: Sdp. 126 bis 128° (10 mm), $d_{20°}$ 0,8687, $\alpha_D + 6°$, $n_{D20°}$ 1,48377. Auch auf andre Weise wurde das Ferulen vom Keton befreit, nämlich durch Behandlung mit Hydroxylamin. Das dabei erhaltene Ferulen siedete bei 124 bis 126° (7 mm); $d_{20°}$ 0,8698; $\alpha_D + 6°$; $n_{D20°}$ 1,48423. Es war vermutlich noch nicht ganz rein. Das Ferulen enthält zwei Doppelbindungen, die sich durch Hydrogenisation mit Platin und Wasserstoff absättigen ließen unter Bildung von Tetrahydroferulen vom Sdp. 118 bis 122° (10 mm); $d_{20°}$ 0,8400; $\alpha_D + 4{,}2°$; $n_{D20°}$ 1,45810.

Das aliphatische Keton $C_{15}H_{26}O$, das Doremon, kommt auch in den Fraktionen vom Sdp. 140 bis 155° (10 mm) vor; es wurde durch wiederholte Destillation gereinigt und siedete bei 145 bis 155° (12 mm); $d_{20°}$ 0,8765; $\alpha_D + 3°30'$; $n_{D20°}$ 1,47160. Näheres über das Doremon siehe Bd. I, S. 553.

Durch wiederholte Fraktionierung wurde aus den hochsiedenden Bestandteilen des Ammoniacumöls das Acetat eines aliphatischen Sesquiterpenalkohols, das Doremylacetat abgesondert. Sdp. 155 bis 165° (12 mm); $d_{20°}$ 0,8896; $\alpha_D + 4°48'$; $n_{D20°}$ 1,46596. Der freie Alkohol, das Doremol, siedete bei 145 bis 155° (12 mm); $d_{20°}$ 0,8723; $\alpha_D + 3°30'$; $n_{D20°}$ 1,47216. Mit dem aus dem Doremon durch Reduktion gewonnenen Doremol scheint er identisch zu sein. Vgl. auch Bd. I, S. 489.

Die über 175° (12 mm) siedende Fraktion des Ammoniacgummiöls erstarrte zu einer paraffinartigen Masse, die einen Paraffinalkohol $C_{16}H_{34}O$ vom Smp. 48°, der höchstwahrscheinlich mit Cetylalkohol identisch ist, enthält. Bisher war Cetylalkohol nur im tierischen Organismus gefunden worden.

1013. Sagapenöl.

Aus Sagapengummi, das von einer persischen *Ferula*-Art, vermutlich von *F. Szovitsiana* DC. stammt, gewannen A. Tschirch und M. Hohenadel[1]) 19,2 % ätherisches Öl, das 9,7 % Schwefel enthielt.

---

[1]) Arch. der Pharm. **233** (1895), 259.

1014. Öl einer Ferula-Art.

Aus der frischen Wurzel einer in Turkestan bei Medeo, unweit Wjernyj (Semirjetschensk) wachsenden *Ferula*-Art *(Ferula copalensis ?)* gewann E. Swirlowsky[1]) durch Wasserdampfdestillation 2 bis 2,3 % eines durchsichtigen, grünlichen Öls, das nach Terpentinöl und leicht nach Petersilie roch und folgende Konstanten hatte: d_{17° 0,8650, $[\alpha]_D$ +10,602°, n_{D20° 1,4760. Beim Stehen wurde das Öl farblos.

Die Stammpflanze wächst in einer Höhe von 6000 Fuß in beträchtlicher Menge und hat eine bis 3 kg schwere, rettichartige Wurzel, die an ihrem oberen Ende ein Büschel grober Haare trägt. Bei der Verwundung tritt aus der Wurzel ein nach französischem Terpentinöl riechender Milchsaft hervor.

1015. Peucedanumwurzelöl.

Aus der trocknen Wurzel von *Peucedanum officinale* L.[2]) erhielten Schimmel & Co.[3]) 0,2 % eines gelbbraunen Öls von intensivem und anhaftendem, aber wenig angenehmem Geruch, der am meisten an Senegawurzel erinnerte. d_{15° 0,902; α_D +29°4′; V. Z. 62. Beim Stehen in der Kälte schied sich aus dem Öl ein fester Körper ab, der, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, in etwas gelblichen, bei 100° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

1016. Öl der Früchte von Peucedanum grande.

Das Öl der Früchte von *Peucedanum grande* C. B. Clarke hat einen außerordentlich kräftigen, gewürzhaften, an Daucusöl erinnernden Geruch[4]). $d_{15,5^\circ}$ 0,9008; α_D +36°. Es siedet, unter Hinterlassung eines ziemlich bedeutenden Rückstandes, von 185 bis 228°[5]).

---

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **30** (1920), 478.

[2]) Die zerschnittene Wurzel von *P. araliaceum* (Hochst.) Benth. et Hook. zeigt einen starken Blumenduft, der von einem ätherischen Öl herrührt (Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem Bd. 5, Nr. 48, S. 239).

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 73.

[4]) Ebenda April **1891**, 50.

[5]) W. Dymock, C. J. H. Warden and D. Hooper, Pharmacographia Indica. Bd. 2, S. 126.

1017. Bergpetersilienöl.

G. Schnedermann und F. L. Winckler[1]) stellten aus dem frischen Kraut von *Peucedanum oreoselinum* Moench (*Athamanta oreoselinum* L.) durch Destillation mit Wasser ein ätherisches Öl dar, das einen starken, aromatischen, etwas wacholderähnlichen Geruch und das spez. Gewicht 0,843 hatte. Es siedete bei 163° und bestand, wie aus der Analyse hervorging, fast ganz aus Terpenen. Durch Einleiten von Salzsäure entstand ein flüssiges Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$. Welches oder welche Terpene dieser Verbindung zu Grunde liegen, läßt sich aus den dürftigen Angaben nicht ersehen.

1018. Meisterwurzelöl.

Aus der trocknen Wurzel vom *Peucedanum ostruthium* Koch (*Imperatoria ostruthium* L.) werden bei der Destillation 0,2 bis 0,8[2]) bis 1,4 %[3]) Öl erhalten.

Eigenschaften[2])[3])[4])[5]). Das Öl hat einen stark an Angelicaöl erinnernden Geruch und beißend aromatischen Geschmack; $d_{15°}$ 0,8632 bis 0,8766; α_D + 59° 30′ bis + 66° 30′; S. Z. 0,8; V. Z. 17,9; E. Z. nach Actlg. 38,34.

Ein spanisches Meisterwurzelöl aus Carcagente (Valencia) — die Stammpflanzen *Peucedanum ostruthium* Koch (*Imperatoria romana* [in Spanien so bezeichnet]) und *Peucedanum hispanicum* B. sind im Osten und Süden Spaniens verbreitet — war eine gelbe, durchsichtige Flüssigkeit von angenehm süßlichem, an Fichtennadelöl erinnerndem Geruch. $d_{15°}$ 0,8611; α_D + 44° 56′; $n_{D15°}$ 1,4800; löslich in 5 Vol. 90 %igen und in 22 Vol. 80 %igen Alkohols; S. Z. 2,6; E. Z. 19,6 (entsprechend 6,93 % Estergehalt [$C_{10}H_{19}O \cdot COCH_3$]); E. Z. nach Actlg. 44,21 (entsprechend einem Gehalt von 6,99 % an freiem Alkohol und 12,74 % an Gesamtalkohol)[6]).

Zusammensetzung. Durch die älteren Arbeiten sind Bestandteile des Öls nicht bekannt geworden; erst eine Untersuchung

---

[1]) Liebigs Annalen 51 (1844), 336.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 35.

[3]) H. Haensel, Pharm. Ztg. 48 (1903), 58.

[4]) H. Hirzel, Journ. f. prakt. Chem. I. 46 (1849), 292; Pharm. Zentralbl. 1849, 37. — Wagner, Journ. f. prakt. Chem. I. 62 (1854), 280.

[5]) F. Lange, Arbeiten aus dem pharm. Inst. der Univers. Berlin 8 (1911), 98.

[6]) Dorronsoro, Memorias della real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid 29 (1919).

von F. Lange[1]) hat uns einen Einblick in seine Zusammensetzung gewährt.

Neben freier Palmitinsäure enthält das Öl in verestertem Zustande: Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Isopropylidenessigsäure (β,β-Dimethylacrylsäure), Ameisensäure und Essigsäure. Ob die Isopropylidenessigsäure bereits im ursprünglichen Öl vorhanden war oder sich erst bei der Destillation gebildet hat, ist noch fraglich.

95 % des Öls bestehen aus Terpenen, von denen Dipenten (Smp. des Dichlorhydrats 50°), d-Limonen (Smp. des Nitrolbenzylamins 92 bis 93°), α-Pinen (Smp. des Nitrolbenzylamins 122 bis 123°) und d-Phellandren (Smp. des Nitrits 103 bis 104°) nachgewiesen wurden. Ferner enthält das Öl einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (?), dessen Phenylurethan bei 145 bis 146° schmilzt. Schließlich stellte Lange in dem Öl noch die Anwesenheit eines Sesquiterpens, das ein Dichlorhydrat vom Smp. 157 bis 157,5° lieferte, fest.

Den von Wagner als Bestandteil des Öls angeführten Angelicaaldehyd hat Lange nicht gefunden.

1019. Pastinacöl.

Herkunft. Die vielfach als Gemüse angebaute, aber in fast ganz Europa auch wild wachsende Pastinac-Pflanze, *Pastinaca sativa* L., enthält in allen ihren Teilen ein ätherisches Öl, das am reichlichsten in den Früchten vorhanden ist.

Beim Einsammeln von Pastinac in den Kulturen von Schimmel & Co.[2]) bekamen die mit dem Abschneiden der Fruchtdolden beschäftigten Leute auf den Unterarmen (nicht an den Händen) und teilweise auch im Gesicht an den Stellen, wo sie sich den Schweiß abgewischt hatten, eine starke Rötung der Haut mit Blasenbildung. Nach dem Abschälen der Haut blieb ein Juckreiz zurück. Es kann sich nur um eine Wirkung der Blätter handeln, wie sie z. B. auch von Primel- und Rautenblättern[3]) verursacht wird, denn die Dolden hatten keinerlei entzündliche Wirkung zur Folge. In diesem Zusammenhange sei auf einen Bericht von Nestler im Kosmos vom Jahre 1913, Heft 5, hingewiesen, in dem die Hautreizung auf die Wirkung von Milben oder Insektenlarven zurückgeführt wird, allerdings ohne daß dafür ein Beweis erbracht wird.

---

[1]) F. Lange, Arbeiten aus dem pharm. Inst. der Univers. Berlin 8 (1911), 98.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 76.

[3]) Vgl. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II, S. 520.

ÖL DER FRÜCHTE.

Frische Dolden mit Samen der wildwachsenden Pflanze geben 0,4 bis 0,6 %, trockne Früchte 1,1 bis 3,6 % Öl. Die Ausbeuten aus den Früchten der kultivierten Pflanze sind fast um die Hälfte kleiner.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,869[1]) bis 0,885; α_D inaktiv oder schwach linksdrehend bis $-0°30'$, einmal ist auch $+0,13°$[3]) beobachtet worden; $n_{D20°}$ 1,427 bis 1,435; S. Z. 2 bis 10; E. Z. 218 bis 270; E. Z. nach Actlg. 260 bis 296; löslich in 2 bis 3 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung des Öls scheint sich mit dem Reifezustand der Früchte zu ändern.

J. J. van Renesse[2]) fand, daß der größte Teil eines aus reifen Früchten destillierten Öls zwischen 244 und 245° siedete und aus dem Octylester der normalen Buttersäure bestand. Die in der unter 244° siedenden Portion enthaltene Säure lieferte bei der Analyse ihres Silbersalzes Zahlen, die auf ein Gemisch von Buttersäure mit einer Säure von niedrigerem Kohlenstoffgehalt hinwiesen. Ob diese aber Propionsäure, wie van Renesse vermutet, oder eine andre ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Weniger einheitlich war ein von H. Gutzeit[3]) aus reifen und halbreifen Früchten gewonnenes Öl, das wesentlich aus folgenden drei Fraktionen bestand: 58,6 % von 195 bis 210° siedend, 29,3 % von 233 bis 240° und 12,1 % von 240 bis 270°.

Im Destillationswasser wies Gutzeit Äthylalkohol nach. Neben Äthylalkohol ist nach Nyberg[4]) auch Methylalkohol in den Früchten enthalten.

H. Haensel[5]) analysierte das Bariumsalz einer Fettsäure, dessen Zahlen auf eine Heptylsäure stimmten. Schimmel & Co.[6]) erhielten bei der Verarbeitung mehrerer Kilogramm

---

1) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **22** (1907), 275.

2) Liebigs Annalen **166** (1873), 82.

3) Ebenda **177** (1875), 372.

4) Zeitschr. d. finn. Apoth.-Vereins, Festnummer **1922**, 107. Nach Pharm. Zentralh. **63** (1922), 432.

5) Apotheker-Ztg. **22** (1907), 275.

6) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 96.

Pastinacöl ein Säuregemisch, aus dem durch Fraktionierung bedeutende Mengen Capronsäure (d_{15° 0,934; Sdp. 204 bis 206°; Silberbestimmung im Silbersalz) gewonnen wurden.

ÖL DER DOLDEN.

Trockne, von den Früchten befreite Dolden gaben bei der Destillation 0,3 % Öl[1]), das dunkelrotbraun gefärbt war und ganz entfernt nach Moschuskörneröl roch. d_{15° 1,0168; α_D — 0° 50′; n_{D20° 1,50049; S. Z. 4,2; E. Z. 62,9; E. Z. nach Actlg. 86,2; löslich in 6,5 Vol. 80 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

ÖL DER WURZELN.

Frische Wurzeln von *Pastinaca sativa* L. gaben 0,35 % eines hellgelben Öls[1]), das im Geruch etwas an Vetiveröl erinnerte. d_{15° 1,0765; α_D — 0° 10′; n_{D20° 1,52502; S. Z. 3,9; E. Z. 12,6; E. Z. nach Actlg. 33,7; nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols; löslich in 0,6 Vol. 90 %igen Alkohols u. m.

Durch Destillation der getrockneten Wurzeln gewann H. W. van Urk[2]) ein Öl von durchdringend angenehmem Geruch mit folgenden Eigenschaften: $d_{4^\circ}^{17^\circ}$ 1,077, α_D — 0° 39′, n_{15° 1,5328. Es enthielt geringe Mengen Vanillin, weder Stickstoff noch Schwefel, auch Säuren und Phenole nicht in merkbaren Mengen. Aus dem Öle wurden einige schwach doppeltbrechende Kristallnadeln gewonnen.

Ebenso wie die Früchte enthalten auch die Wurzeln Methyl- und Äthylalkohol[3]).

ÖL DER GANZEN PFLANZE.

Für ein italienisches Pastinacöl, das aus der ganzen Pflanze in einer Ausbeute von 0,1 % gewonnen worden war, geben Roure-Bertrand Fils[4]) folgende Konstanten an: d_{15° 0,8970, α_D + 0° 6′, S. Z. 5,6, V. Z. 228,9, E. Z. nach Actlg. 251,1, löslich in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; auf Zusatz von mehr Alkohol schied sich eine beträchtliche Menge eines Paraffins ab.

[1]) Ebenda Oktober **1906**, 54. — Es muß an dieser Stelle statt trockne Wurzel heißen: frische Wurzel.

[2]) Pharm. Weekblad **1919**, 1390. Nach Heil- u. Gewürzpfl. **3** (1920), 196.

[3]) Zeitschr. d. finn. Apoth. Vereins, Festnummer **1922**, 107. Nach Pharm. Zentralh. **63** (1922), 432.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1912**, 28.

1020. Bärenklauöl.

Herkunft und Gewinnung. Die Früchte der in ganz Europa verbreiteten Bärenklau, *Heracleum sphondylium* L., geben bei der Destillation zwischen 0,3 und 3 % Öl. Diese enormen Unterschiede in den Ausbeuten sind aber weniger auf Schwankungen des Ölgehalts an und für sich als auf den verschiedenen Wassergehalt der Früchte zurückzuführen.

Eigenschaften. Das Öl ist eine gelbliche, sauer reagierende Flüssigkeit von eigentümlichem, penetrantem, anhaftendem Geruch und scharfem Geschmack. $d_{15°}$ 0,871 bis 0,880; α_D + 0° 12′ bis + 1° 6′; $n_{D20°}$ 1,426 bis 1,433; S. Z. 4 bis 16; E. Z. 214 bis 276; E. Z. nach Actlg. 276 bis 302; löslich in 0,5 bis 1,2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; manche Öle lösen sich auch in 9 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols[1]).

Zusammensetzung. Die durch Destillation aus den Früchten verschiedener Heracleumarten gewonnenen Öle haben zwar praktisch keine Bedeutung, sind aber wissenschaftlich in mehrfacher Hinsicht interessant. Einesteils deshalb, weil in ihnen die Fettsäureester mehrerer sonst schwer zugänglicher Alkohole der Paraffinreihe enthalten sind, andernteils weil die bei den verschiedenen Reifezuständen der Früchte vorwiegenden Bestandteile gewisse Schlüsse in pflanzenphysiologischer Beziehung erlauben. Es ist nämlich festgestellt worden, daß nicht nur der Ölgehalt, sondern auch die chemische Zusammensetzung des Öls von dem Grade der Reife der Früchte abhängt. In den aus halbreifen Früchten destillierten Ölen finden sich Verbindungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, die in den Ölen aus reifen Früchten fehlen, und die im Verlauf des Wachstums zu verschwinden scheinen. Demnach muß man annehmen, daß in den Früchten zunächst die Körper mit niedrigem Kohlenstoffgehalt entstehen, die später zum Aufbau für die höheren kohlenstoffreicheren Glieder verwendet werden.

Ein von Th. Zincke[2]) untersuchtes Bärenklauöl siedete von 190 bis 270° und bestand hauptsächlich aus den Essigsäure- und Capronsäureestern des normalen Octylalkohols. Der ebenfalls nachgewiesene freie Octylalkohol ist wahrscheinlich kein normaler

---

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 12.

[2]) Liebigs Annalen **152** (1869), 1.

Bestandteil des Öls, sondern ein durch die Wasserdampfdestillation entstandenes Spaltungsprodukt des Esters.

Etwas komplizierter waren zwei von W. Möslinger[1]) destillierte, von 110 bis 291° siedende Öle zusammengesetzt. Sie enthielten folgende Bestandteile: 1. Äthylbutyrat. 2. Eine Hexylverbindung, wahrscheinlich Hexylacetat. 3. Von Estern des Octylalkohols hauptsächlich Octylacetat und Octylcapronat, daneben Octylcaprinat und Octyllaurinat und möglicherweise auch die Ester der zwischen Capron- und Laurinsäure liegenden Säuren. 4. In den Destillationswässern wurden Methyl- und Äthylalkohol sowie Ammoniak gefunden.

ÖL AUS DOLDEN OHNE FRÜCHTE.

Aus den von den Früchten befreiten, trocknen Dolden haben Schimmel & Co.[2]) ein Öl destilliert. Die Ausbeute betrug 0,08 %. Der Geruch des bräunlichgelben Öls ist von dem der Früchte deutlich verschieden. d_{15° 0,9273; α_D — 0° 48′; n_{D20° 1,46031; S. Z. 16,2; E. Z. 148,6; E. Z. nach Actlg. 195,9; löslich in 1,1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz trat Opalescenz und starke Paraffinabscheidung ein.

1021. Öl der Früchte von Heracleum giganteum.

Herkunft und Gewinnung. Trockne, reife Früchte von *Heracleum giganteum* hort. (*H. villosum* Fisch.) geben bei der Destillation bis 3,6 % Öl.

Eigenschaften. Zwei von Schimmel & Co.[2]) [3]) untersuchte Öle hatten folgende Konstanten: d_{15° 0,8722 und 0,8738, α_D + 1° 14′ und + 1° 0′, n_{D20° 1,42402 (eine Bestimmung), S. Z. 1,6 und 3,7, E. Z. 288 und 281, E. Z. nach Actlg. 314 und 311; löslich in 1 und in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.

Ein aus den unreifen Früchten und Dolden der auf der Krim wildwachsenden Pflanze durch Wasserdampfdestillation gewonnenes Öl hatte die Eigenschaften[4]): $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,8695, α_D + 0,35°, n_{D20° 1,4205, S. Z. 0,62, E. Z. 266,15, E. Z. nach Actlg. 290,47.

---

[1]) Berl. Berichte **9** (1876), 998; Liebigs Annalen **185** (1877), 26.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 12.

[3]) Ebenda April **1908**, 12.

[4]) Riechstoffindustrie **1926**, 217.

Zusammensetzung. Das Öl, an dem A. Franchimont und Th. Zincke[1]) ihre Untersuchungen ausführten, war von einer ausländischen *Heracleum*-Art, höchst wahrscheinlich von *H. giganteum* destilliert worden. Seine Hauptbestandteile waren Hexylbutyrat und Octylacetat.

Bei der Destillation nicht völlig reifer Früchte von *Heracleum giganteum* hort. erhielt H. Gutzeit[2]) 0,56 %, von reifen und zum Teil trocknen aber 2 % Öl. Es ging bei der fraktionierten Destillation von 130 bis 250° über und enthielt in dem von 130 bis 170° siedenden Teil Äthylbutyrat.

Im Destillationswasser waren Methyl- und Äthylalkohol enthalten, und zwar überwog der Methylalkohol in den reifen Früchten, während bei den unreifen seine Menge hinter der des Äthylalkohols zurücktrat.

Bei der fraktionierten Destillation des oben erwähnten, aus unreifen Früchten in der Krim dargestellten Öls gewannen Rutowski und Winogradowa[3]) 5 % Vorlauf, der Essigsäure (Chininsalz, Smp. 120°[4])) und Äthylalkohol enthielt. In dem Öl selbst waren vor allem Octylalkohol (Oxydation zu Octylaldehyd [Semicarbazon, Smp. 99 bis 100°] und Caprylsäure) und gebundene Essigsäure und Buttersäure vorhanden.

Die Untersuchung[3]) der aus den Blättern, den Blüten und den reifen Früchten gewonnenen Öle ergab, daß die Öle nicht sehr voneinander und von dem Öl aus unreifen Früchten und Dolden abwichen. Für die Öle aus Blüten und Blättern war die Anwesenheit von Aldehyd charakteristisch. Die Bildung von Alkohol in den Früchten scheint mit ihrem Reifen parallel zu laufen, gleichzeitig verschwindet der Aldehyd.

1022. Öl von Heracleum Lehmannianum.

Aus den Früchten der in Turkestan wildwachsenden Umbellifere *Heracleum Lehmannianum* Bunge gewannen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[3]) durch Wasserdampfdestillation 0,66 % eines Öls mit den Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,8828, α_D + 0,06°, $n_{D20°}$ 1,4300, lös-

---

[1]) Liebigs Annalen **163** (1872), 193.

[2]) Ebenda **177** (1875), 344.

[3]) Riechstoffindustrie **1926**, 217.

[4]) Chininacetat schmilzt bei 140°, Acetylchinin bei 120 bis 130°.

lich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 5,07, E. Z. 270,81, entsprechend einem Gehalt von 62,86 % gebundenem Alkohol $C_8H_{18}O$.

1023. Öl von Laserpitium hispidum.

Durch Wasserdampfdestillation teils des blühenden Krautes, teils der Dolden mit Früchten von *Laserpitium hispidum* L., einer in der Krim gesammelten Umbellifere, gewannen B. N. Rutowski und N. N. Makarowa-Semljanskaja[1]) 0,18 bis 0,77 % (bezogen auf halbtrockenes Material) ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,8436 bis 0,8781, α_D — 3,8° bis + 17,05°, $n_{D20°}$ 1,4680 bis 1,4785, löslich in 0,2 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,92 bis 5,27, E. Z. 18,66 bis 142,16, E. Z. nach Actlg. 17,14 (?) bis 151,8. In den aus den Früchten gewonnenen Ölen wurden 40 bis 42 % Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°) nachgewiesen.

Aus den Früchten einer nicht bestimmten *Laserpitium*-Art erhielt H. Haensel[2]) 1,87 % eines dunkelgrünen Öls, das im Geruch an Anis und Kümmel erinnerte. $d_{20°}$ 0,9538; S. Z. 3,2; V. Z. 15,5; V. Z. nach Actlg. 28,5. Nachgewiesen wurden Limonen, Eugenol- oder Dihydroeugenolmethyläther und ein Paraffin vom Smp. 57 bis 58°.

1024. Öl von Siler trilobum.

Aus den trockenen, reifen Früchten der auf der Krim vorkommenden Umbellifere *Siler trilobum* Scop. (? Crantz) gewannen N. Demianoff und W. Williams[3]) ein blaues, charakteristisch riechendes ätherisches Öl. $d_{20°}$ 0,9087; α_D — 58,25°; $n_{D13°}$ 1,4906; S. Z. 1,03; E. Z. 36,98; E. Z. nach Actlg. 59,69. Das Öl bestand zu etwa 45 % aus Perillaaldehyd (Oxim, Smp. 100 bis 101°; Semicarbazon, Smp. 197°), ferner aus d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°) und einem nicht identifizierten Kohlenwasserstoff (Sdp. 166 bis 168° [48 mm]).

Ein von A. P. Kondratski auf der Krim aus den reifen Früchten durch Wasserdampfdestillation mit 3,27 % Ausbeute gewonnenes ätherisches Öl hatte nach B. N. Rutowski und

---

[1]) Riechstoffindustrie **3** (1928), 161.

[2]) Chem. Zentralbl. **1906**, II. 1496.

[3]) Journ. des staatl. Botan. Gartens Nikita (Krim) **9** (1926), 63.

K. A. Gussewa[1]) die Konstanten: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,8886, α_D + 131,65°[2]), n_{D20° 1,4862, S. Z. 1,05, E. Z. 41,58, E. Z. nach Actlg. 59,3. In dem Öl waren außer den bereits festgestellten Verbindungen d-Limonen und d-Perillaaldehyd, wahrscheinlich auch α-Pinen und Azulen enthalten.

1025. Möhrenöl.

Herkunft. Die Möhre, *Daucus carota* L., ist in zahlreiche Unterarten und Kulturvarietäten gegliedert, die in ihrem Ölgehalt und der Zusammensetzung des ätherischen Öls ziemliche Verschiedenheiten aufweisen.

ÖL DER FRÜCHTE.

Die Früchte von deutscher Herkunft geben bei der Destillation zwischen 0,8 und 1,6 % Öl, während aus französischen Karottensamen nur 0,5 % erhalten wurden[3]). Bei Früchten der Sorte mit kegelförmiger Wurzel sind 0,6 %, bei solchen mit zylindrischer Wurzel 1,6 % Öl festgestellt worden (s. weiter unten).

Das Öl aus deutschen Möhrensamen stellt eine farblose bis gelbe Flüssigkeit mit angenehmem, mohrrübenähnlichem Geruch dar. d_{15° 0,870 bis 0,9440[3]); α_D — 8° 25′ bis — 37°; n_{D20° 1,482 bis 1,491; S. Z. 1 bis 5; E. Z. 17 bis 52; E. Z. nach Actlg. (3 Bestimmungen) 77,5 bis 95,7; löslich in 0,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols, manche Öle lösen sich schon in 2 bis 5 Vol. 80 %igen Alkohols. Ein aus Spreu und Dolden destilliertes Öl verhielt sich folgendermaßen: d_{15° 0,9261, α_D — 4°, n_{D20° 1,48886, S. Z. 2,7, E. Z. 26,5, löslich in 9 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. M. Landsberg[4]) hatte in dem Öl die Anwesenheit von Pinen vermutet und in den über 200° siedenden Anteilen einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{18}O$ beobachtet, ohne jedoch seine Natur feststellen zu können. Später hat E. Richter[5]) das Möhrenöl untersucht. Von einzelnen Bestand-

[1]) Riechstoffindustrie **1927**, 230.

[2]) Rutowski und Gussewa vermuten, daß auch das von Demianoff und Williams untersuchte Öl nicht, wie in der Originalarbeit angegeben, linksdrehend, sondern rechtsdrehend war, da alle Bestandteile des Öls nach rechts drehten.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 63.

[4]) Arch. der Pharm. **228** (1890), 85.

[5]) Ebenda **247** (1909), 391, 401. — Vgl. auch E. Deußen, Berl. Berichte **43** (1910), 523 und Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 73.

teilen wurden nachgewiesen: freie Buttersäure (wahrscheinlich Isobuttersäure) und Palmitinsäure, und in Esterform Essigsäure und vielleicht auch Ameisensäure. Aus den zwischen 150 und 160° siedenden, linksdrehenden Anteilen des verseiften Öls isolierte Richter eine Fraktion vom Sdp. 158 bis 166° ($d_{14°}$ 0,8633; $\alpha_{D15°}$ — 8,45°), worin er Pinen durch das Nitrosochlorid und das Nitrolbenzylamin nachwies. In einem bei 168 bis 176° siedenden Anteil ($d_{14°}$ 0,8624; $\alpha_{D15°}$ — 5,85°) wurde l-Limonen (Nitrosochlorid; Nitrolpiperidin, Smp. 103 bis 106°) gefunden. In den hochsiedenden Anteilen war ein kristallinischer Körper $C_{15}H_{26}O_2$ enthalten, den Richter Daucol nennt, und den er als einen zweiwertigen Sesquiterpenalkohol ansieht. Die über die Xanthogenverbindung gereinigte Substanz bildet weiße, seidenglänzende Kristallnadeln vom Smp. 115 bis 116°; $[\alpha]_{D14°}$ — 17,15 bis — 17,47°. Bei der Acetylierung wurde nur eine Acetylgruppe gebunden, obgleich die Anwesenheit von zwei Sauerstoffatomen auf zwei Hydroxylgruppen deutet; Brom wurde nicht addiert.

Die Öle aus den Früchten und Stielen einer Sorte mit kurzer, kegelförmiger Wurzel untersuchten Y. Asahina und T. Tsukamoto[1]).

	Öl aus Früchten	Öl aus Früchten und Stielen	Öl aus Stielen
$d_{22°}$ . . .	0,9088	0,9270	0,9584
$[\alpha]_{D22°}$ . .	— 5,98°	+ 1,04°	+ 5,06°
S. Z. . . .	0	2,86	24,91
V. Z. . . .	74,08	69,59	65,97

Ein Öl aus Früchten und Stielen lieferte beim Fraktionieren unter 7 mm Druck 6 Fraktionen zwischen 110 und 148°. Im Gegensatz zu dem von Richter untersuchten Öl fehlte die Terpenfraktion, und keine Fraktion schied ein Stearopten aus, während Richter das kristallinische Daucol erhalten hatte. Mit Kaliumpermanganat gaben fast alle Fraktionen ein Sesquiterpenglycerin $C_{15}H_{28}O_3$, Smp. 142°. Zur Isolierung des zugrunde liegenden Sesquiterpenalkohols wurde das Öl mit Quecksilberacetatlösung und Äther, hierauf die ätherische Schicht mit Lauge geschüttelt. Man erhielt eine Verbindung vom Typus R·Hg·OH,

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1925**, Nr. 525. Nach Chem. Zentralbl. **1926**, I. 1820.

ein stärkemehlartiges Pulver, Smp. 203° (nach Reinigung über das bei 194° schmelzende Chlorid). Beim Behandeln der Verbindung R·Hg·OH mit Schwefelwasserstoff in Alkohol wurde der Sesquiterpenalkohol Carotol $C_{15}H_{26}O$, eine bewegliche Flüssigkeit mit folgenden Konstanten erhalten: Sdp. 109° [1,5 mm], $d_{4°}^{15°}$ 0,9646, $[\alpha]_D$ + 27,9° und + 28,03° (in Alkohol), $n_{D15°}$ 1,4912. Dieser anscheinend gesättigte Alkohol lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat das oben genannte Sesquiterpenglycerin Dioxycarotol $C_{15}H_{28}O_3$ (Smp. 142°; $[\alpha]_D$ — 2,41°; Monobenzoat, Smp. 83 bis 83,5°). Carotol gab mit Brom in Eisessig ein Dibromid, Smp. 58,5°. Beim Kochen dieses mit Silberbenzoat und Verseifen des Produktes mit alkoholischer Kalilauge erhielt man Daucol $C_{15}H_{26}O_2$ (Smp. 118,5°; $[\alpha]_D$ — 15,10°; Acetylderivat Smp. 81,3°). In schlechter Ausbeute entstand ebenfalls Daucol beim Schmelzen von Dioxycarotol mit Benzoesäureanhydrid.

In einer weiteren Arbeit untersuchten Asahina und Tsukamoto[1]) das Öl der Früchte der durch eine lange zylindrische Wurzel ausgezeichneten Sorte. Es ergab sich ein erheblicher Unterschied zwischen diesem Öl und dem aus der oben beschriebenen Varietät mit kurzer, kegelförmiger Wurzel. Die Verfasser kamen bei der Untersuchung der 1925er Ernte zu folgendem Ergebnis:

Öl aus den Früchten der Sorte:	Ölgehalt	d	$[\alpha]_D$	n_D	Methoxylgehalt
mit kegelförmiger Wurzel	0,6 %	0,9364	— 1,45°	1,4859	Spuren
mit zylindrischer Wurzel	1,6 %	0,8944	— 20,51°	1,4917	2,67 %

In dem Öl aus den Früchten der Sorte mit zylindrischer Wurzel wurden Asaron (Smp. 59°; Oxydation zu Asarylaldehyd, Smp. 115°; Semicarbazon, Smp. 208°), Carotol (Dioxycarotol, Smp. 142°) und Bisabolen (Trichlorhydrat, Smp. 79,5°) nachgewiesen. Aus dem Bisabolen gewannen die Verfasser drei isomere Hexabromide $C_{15}H_{24}Br_6$ (Smp. 154°, 142°, 130 bis 132°)[2]). Demnach dürfte, wie bereits Ruzicka[3]) annahm, das natürlich vorkommende Bisabolen aus einem Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen bestehen, die ein und dasselbe Chlorhydrat geben.

---

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1926**, Nr. 538, S. 97.

[2]) Schmidt und Weilinger erhielten bei der Untersuchung des Öls von *Piper Volkensii* das Bisabolenbromid vom Schmelzpunkt 154°, vgl. Bd. II, S. 467.

[3]) Vgl. Bd. I, S. 374.

ÖL DER WURZEL.

Die Möhrenwurzel[1]) gibt bei der Destillation nur 0,0114 % eines farblosen Öls vom spezifischen Gewicht 0,8863 bei 11,2°.

ÖL DER GANZEN PFLANZE.

Ein in Frankreich im Departement Puy-de-Dôme durch Destillation der ganzen Pflanze gewonnenes Möhrenöl[2]) stammte sehr wahrscheinlich von *Daucus carota* L. Es zeigte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9016, α_D — 6° 56′, V. Z. bei halbstündigem Kochen mit alkoholischem Kali etwa 169, bei einstündigem Kochen 195,4, E. Z. nach Actlg. 226,8, löslich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols. Auf Zusatz von mehr Alkohol zeigte sich Opalescenz.

1026. Öl von Cryptotaenia japonica.

Durch Wasserdampfdestillation von *Cryptotaenia japonica* Hassk. = *Mitsubazeri* gewann N. Hirao[3]) etwa 0,01 % eines Öls, das bei 12 bis 15 mm die Fraktionen 65 bis 75° (50 %) und 135 bis 145° (35 %) ergab. Hieraus wurden ein Terpen Cryptotaenen, $C_{10}H_{16}$, und ein Sesquiterpen Mitsubaen, $C_{15}H_{24}$, isoliert.

Cryptotaenen (Sdp. 67 bis 68° [15 mm]; $d_{4°}^{25°}$ 0,8128; $[\alpha]_{D19,8°}$ + 2,66°?; $n_{D25°}$ 1,47476) bildete ein Triozonid und addierte 4 Atome Brom. Da das Triozonid bei der Zersetzung Kohlendioxyd, Ameisensäure, Aceton, Acetonsuperoxyd, Bernsteinsäure und eine Ketoverbindung ergab, kommt dem Terpen nach Hirao wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$ oder $(CH_3)_2C:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ zu.

Mitsubaen (Sdp. 142 bis 143° [15 mm]; $d_{4°}^{25°}$ 0,9175; $[\alpha]_{D21,9°}$ + 8,31°; $n_{D25°}$ 1,50381), das ebenfalls 4 Atome Brom addierte, war ein Sesquiterpen vom Eudesmol-Typus, denn das beim Erhitzen mit Schwefel erhaltene Reaktionsprodukt gab mit Pikrinsäure Eudalinpikrat. Das Ozonid des Mitsubaens lieferte bei der Zersetzung Kohlendioxyd und Ameisensäure.

---

[1]) Wackenroder, Magaz. d. Pharm. **33** (1831), 145.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1912**, 31.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. of Japan **29** (1926), 48. Nach Chem. Abstracts **20** (1926), 1070; Chem. Zentralbl. **1926**, II. 234.

1027. Öl von Leptotaenia dissecta.

Die Wurzel von *Leptotaenia dissecta*[1]), einer in den Sierras Kaliforniens in Höhen von 5000 englischen Fuß vorkommenden Umbellifere, enthält nach N. Wakeman[2]) etwa 0,6 % ätherisches Öl ($d_{24°}$ 0,936; $\alpha_{D25°}$ — 4,16°; 20 bis 30 % Valeriansäureester eines noch nicht identifizierten Alkohols; 20 bis 30 % freier Alkohol). 135 ccm des verseiften Öls gaben die Fraktionen: 150 bis 200° 26 ccm, 200 bis 230° 19 ccm, 230 bis 250° 25 ccm, über 250° (Rückstand) 62 ccm. Aus der Fraktion 200 bis 230° wurde eine weiße, kristallisierende Substanz gewonnen, deren Natur man noch nicht ermittelt hat.

Familie: PIROLACEAE.

1028. Öl von Monotropa hypopitys.

Das ätherische Öl von *Monotropa hypopitys* L., die häufig auf Wurzeln schmarotzend in Wäldern angetroffen wird, wurde zuerst im Jahre 1857 von F. L. Winckler[3]) dargestellt. Er destillierte aus der Pflanze mit fast entwickelten Blüten ein Öl, das mit dem Wintergrünöl von *Gaultheria procumbens* übereinstimmte. Später wies E. Bourquelot[4]) nochmals die Identität dieses Öls mit Wintergrünöl nach. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß das Öl in der Pflanze nicht als solches, sondern in Verbindung mit Traubenzucker als Glucosid vorhanden ist.

Das von Bridel[5]) „Monotropitin" oder „Monotropitosid" genannte Glucosid, das auch in der Rinde von *Betula lenta* und in den Wurzeln verschiedener *Spiraea*-Arten enthalten, das aber nicht mit Gaultherin identisch ist, ist ein bitter schmeckender, nicht reduzierend wirkender Körper mit den Konstanten $[\alpha]_D$ — 57,05°,

---

[1]) Es wird nicht angegeben, ob es sich um *L. dissecta* A. Gray oder *L. dissecta* Nutt. handelt. Vgl. *Index Kewensis*.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **14** (1925), 29.

[3]) Neues Jahrb. d. Pharm. **7** (1857), 107; Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. **6** (1857), 571; Jahresb. f. Chemie **1857**, 520.

[4]) Journ. de Pharm. et Chim. V. **30** (1894), 435 und VI. **3** (1896), 577. — Compt. rend. **119** (1894), 802 und **122** (1896), 1002.

[5]) Compt. rend. **177** (1923), 612. — Journ. de Pharm. et Chim. VIII. **3** (1926), 205.

Smp. 91,5 bis 92,0° (nach dem Trocknen im Vakuum). Durch das ebenfalls in der Pflanze enthaltene Ferment „Primverosidase" sowie durch verdünnte Schwefelsäure wird Monotropitin in Methylsalicylat und in ein Gemisch von Xylose und Dextrose gespalten.

Nach Hegi[1]) besitzt *Monotropa hypopitys* einen vanilleartigen Duft, der sich auch bei getrockneten Exemplaren jahrelang hält.

Familie: ERICACEAE.

1029. Porschöl.

Oleum Ledi Palustris. — Essence de Lédon. — Oil of Labrador Tea.

Herkunft und Gewinnung. Alle Teile des Sumpf-Porschs oder Porsts, *Ledum palustre* L., der auch wilder Rosmarin genannt wird, geben bei der Destillation 0,16 bis 2 % ätherisches Öl, das häufig so reich an Stearopten ist, daß es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer festen Masse erstarrt; manchmal kann aber selbst durch Einstellen einzelner Fraktionen in ein Kältegemisch keine kristallinische Ausscheidung erhalten werden[2]). Der Grund für die wechselnde Ausbeute sowie für die verschiedene Beschaffenheit des Öls liegt nach J. Trapp in den verschiedenen Vegetationsstadien, in denen sich die Pflanzenteile befanden, als das Öl gewonnen wurde. Will man große Ausbeuten und stearoptenreiches Öl erhalten, so muß man die Zweigspitzen kurz vor, während oder unmittelbar nach der Blüte destillieren. E. Hjelt konnte indessen keinen bestimmten Einfluß der Jahreszeit oder der Wachstumsperiode auf die Menge der mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe feststellen.

Eigenschaften[2]). Porschöl ist eine grünliche oder rötliche, dickliche Flüssigkeit von durchdringendem, narkotischem, etwas an Coriander- und Chenopodiumöl erinnerndem Geruch und scharfem, unangenehmem, anhaltendem Geschmack. $d_{15°}$ 0,918 bis 0,96; $\alpha_D + 1°55'$ bis $+ 4°20'$; $n_{D20°}$ 1,4893 bis 1,4845; S. Z. 0,9 bis 2,8°; E. Z. 27 bis 43; löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen Alkohols, zuweilen unter Paraffinabscheidung.

Die nicht aus Ledumcampher bestehenden Anteile des Öls siedeten zwischen 180 und 250°.

---

[1]) Illustrierte Flora von Mitteleuropa Bd. V, 3, S. 1602.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 35; 1919, 46; 1923, 66.

Zusammensetzung. Das zuerst von Rauchfuß[1]) im Jahre 1796 dargestellte Öl ist seit jener Zeit von zahlreichen Forschern[2]) untersucht worden, aber es ist erst B. Rizza[3]) und E. Hjelt[4]) gelungen, die chemische Natur des Ledumcamphers aufzuklären.

Der Ledumcampher kristallisiert aus Alkohol in schönen, langen Nadeln, die bei 104 bis 105° schmelzen. Er siedet bei 282 bis 283° und ist in alkoholischer Lösung schwach rechtsdrehend, $[\alpha]_j + 7{,}98°$. Ledumcampher ist ein Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{26}O$, dessen Hydroxylgruppe so labil ist, daß die Alkoholnatur nicht direkt bewiesen werden kann. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid oder Schwefelsäure entsteht Leden $C_{15}H_{24}$, ein bei 225° siedendes Sesquiterpen. Kaliumpermanganat wirkt nicht ein, was darauf hinweist, daß der Ledumcampher ein tertiärer Alkohol[5]) ist. Nach K. Lomidse[6]) enthält er, wie aus seinem Verhalten gegen Brom hervorgeht, keine doppelten Bindungen.

Nach Versuchen von E. Sundvik ist Ledumcampher ein starkes, auf das Zentralnervensystem wirkendes Gift.

Der flüssige Anteil des Öls enthält ein Keton der Formel $C_{15}H_{24}O$ [5]).

1030. Öl von Ledum groenlandicum.

Ledum groenlandicum Retz. ist eine in Nordamerika einheimische Ericacee, deren Kraut unter dem Namen „Labrador, Continental oder James Tea" als Hustenmittel und Tonicum verwendet wird.

---

[1]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **3** (1796), 189.

[2]) Meissner, Berl. Jahrb. d. Pharm. **13**, II. (1812), 170. — Grassmann, Rep. f. d. Pharm. **38** (1831), 53. — A. Buchner, ebenda 57 und Neues Rep. f. d. Pharm. **5** (1856), 1. — E. Willigk, Wiener Academ. Berichte **9** (1852), 302. — A. Fröhde, Journ. f. prakt. Chem. **82** (1861), 181. — J. Trapp, Zeitschr. f. Chem. **5** (1869), 350; Berl. Berichte **8** (1875), 542; Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **34** (1895), 561 u. 661. — N. Ivanov, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **5** (1876), 577. — E. Hjelt u. U. Collan, Berl. Berichte **15** (1882), 2500. — B. Rizza, Berl. Berichte **16** (1883), 2311.

[3]) Zeitschr. der russ. phys.-chem. Ges. **19**, I. (1887), 319; Chem. Zentralbl. **1887**, 1257.

[4]) Berl. Berichte **28** (1895), 3087.

[5]) Vgl. auch H. Wienhaus, Berl. Berichte **47** (1914), 322 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 82, Anm.

[6]) Farmaz. J. **42** (1903), 1037; Chem.-Ztg. Repert. **27** (1903), 284.

Aus der ganzen oberirdischen, frischen Pflanze gewannen E. V. Lynn, A. Lehman und R. Cain[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,013 %, aus den frischen Blättern 0,035 % (einschließlich Wasseröl) eines dunkelgelben, im Geruch etwas an Citral erinnernden Öls. Das Gemisch der beiden Öle hatte die Dichte $d_{21,2^\circ}$ 0,8989 und den Brechungsindex 1,4917.

Durch fraktionierte Destillation von etwa 18 ccm wurden folgende Fraktionen erhalten: 166 bis 175° 2 ccm, 175 bis 185° 1,5 ccm, 185 bis 195° 4,0 ccm, 195 bis 205° 1,3 ccm, 205 bis 215° 0,5 ccm, 215 bis 225° 0,9 ccm, 225 bis 235° 0,7 ccm, 235 bis 245° 0,3 ccm, 245 bis 255° 0,8 ccm, 255 bis 265° 1,4 ccm (gelbe Farbe), 265 bis 275° 1,6 ccm, 275 bis 285° 1,0 ccm, 285 bis 295° 0,6 ccm, 295 bis 305° 0,1 ccm (blaue Farbe) und 305 bis 310° 0,1 ccm. Das Öl enthielt 6,3 % Phenole und 2,4 % Aldehyde. Das Untersuchungsergebnis deutete ferner darauf hin, daß in dem Öle monocyclische Terpene, Sesquiterpene und Azulen, aber keine oder wenig bicyclische Terpene und wenig Ledumcampher oder anderes Stearopten vorhanden waren.

1031. Alpenrosenöl.

Aus Blättern und Blüten der Alpenrose (nicht angegebene Art der Gattung *Rhododendron*) erhielt H. Haensel[2]) durch Destillation 0,123 % eines gelben Öls vom scharfen, aromatischen Geruch der Alpenrose. d_{18° 0,8620; $\alpha_{D16,5^\circ}$ — 4,33°. Durch Natriumbisulfit ließen sich Spuren eines Aldehyds isolieren. Das aldehydfreie Öl hatte die V. Z. 20,5 und nach Actlg. 36,2. Die Fraktion vom Sdp. 150 bis 160° lieferte geringe Mengen eines Nitrosochlorids vom Smp. 102 bis 103°, das sich weder mit Piperidin noch mit Benzylamin umsetzen ließ.

Die Destillation der verholzten Stämme ergab 0,0097 % Öl, das in Geruch und Farbe dem aus Blättern und Blüten erhaltenen glich.

Aus jungen, an der Luft getrockneten Trieben (125 g) der Alpenrose, *Rhododendron ferrugineum* L., gewannen Roure-Bertrand Fils[3]) durch Extraktion mit Petroläther und nachfolgende Destillation 0,22 g = 0,17 % eines ätherischen Öls. Das

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **15** (1926), 263.
[2]) Chem. Zentralbl. **1906**, II. 1495; **1907**, I. 1332.
[3]) Bull. Roure-Bertrand Fils April **1920**, 34.

hellgrüne, balsamisch riechende Produkt hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,840, fast unlöslich in 90%igem Alkohol, S. Z. 0, V. Z. 63,47.

E. Feyertag und J. Zellner[1]) erhielten durch Wasserdampfdestillation aus frischen Blättern von *Rhododendron hirsutum* L. 0,16% eines gelblichen, an Coniferenöl erinnernden Öls mit folgenden Konstanten: d_{21° 0,8780, $[\alpha]_D$ —29,0° (in Äther), n_{D20° 1,4807. Mit wäßriger 2%iger Sodalösung ließen sich nur geringe Mengen von Säuren, mit wäßriger Lauge ebenfalls nur wenige Tropfen eines gelblichen, im Geruch an Eugenol und Guajacol erinnernden Phenolgemisches isolieren. Aus dem so behandelten Öl wurden bei 12 mm Druck folgende Fraktionen gewonnen: 35 bis 50°, 50 bis 80° und 80 bis 112°. Die Analyse des Öls deutete darauf hin, daß es ganz überwiegend aus Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich aliphatischen und alicyclischen, bestand. Obwohl deutlicher Geruch nach Pinen vorhanden war, konnte dieses Terpen nicht nachgewiesen werden.

1032. Öl von Cassiope tetragona.

Die in der subarktischen und arktischen Region einheimische, immergrüne *Cassiope tetragona* Don, ein Vertreter der Zwergstrauchheide, wird bei uns vielfach als Zierpflanze gezogen. 70 g der Droge (wahrscheinlich Blätter) wurden von A. Wichmann[2]) mit Dampf destilliert und das mit Kochsalz versetzte Wasser mit Äther ausgezogen. Erhalten wurden 0,49 g = 0,7% eines rotbraunen ätherischen Öls.

1033. Wintergrünöl.

Oleum Gaultheriae. — Essence de Gaultheria. — Oil of Wintergreen.

Herkunft. Das zur Familie der *Ericaceae* gehörende Wintergrün, *Gaultheria procumbens* L., ist in Nordamerika von den Neu-England-Staaten bis Minnesota und südlich bis Georgia und Alabama verbreitet. Der eigenartige, angenehme, sich beim Kauen der Pflanze entwickelnde Geruch und Geschmack hat ihre Benutzung bei den Eingeborenen schon frühzeitig veranlaßt, denn zur Zeit des amerikanischen Unabhängigkeitskrieges wurden Wintergrünblätter statt des chinesischen Tees gebraucht[3]).

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 47 (1926), 606.

[2]) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 50 (1912), 561.

[3]) C. F. Rafinesque, Medical Flora of the United States of North America. 1828. Bd. 1, S. 204.

Gewinnung. Die Gewinnung des Wintergrünöls ist stets ziemlich primitiv betrieben worden, da die Destillation der frischen Pflanze von kleineren Landbesitzern an Ort und Stelle ausgeführt wurde. Dies geschah zuerst in den Neu-England-Staaten[1]) und erst später in den Berg- und Waldgegenden der Staaten New York, New Jersey, Pennsylvania, Virginia und Maryland. Als Destillierblasen dienen gewöhnlich alte, kupferne Branntweinblasen verschiedener Größe, meistens von 200 bis 400 Gallonen Inhalt[2]). Mitunter wird die Destillation in Kästen von solidem Eichenholz von etwa 8 Fuß Länge, 4 Fuß Höhe und 4 bis 5 Fuß Breite ausgeführt, meistens aber werden größere, mit starken eisernen Reifen zusammengefügte, eichene Spiritusfässer verwendet, deren siebförmig durchlochter Boden möglichst dicht in einem passenden gußeisernen Kessel befestigt ist, der zur Destillation mit Wasser gefüllt wird. Auf die obere Seite des Fasses setzt man einen Kupferhelm dicht auf, der mit einer in einem großen Holzbottich befindlichen Kühlschlange in Verbindung steht.

Bei der Destillation, die jährlich nur wenige Monate währt, werden Blase, Faß oder Kasten mit den klein zerhackten, stark mit Wasser angefeuchteten Pflanzen angefüllt. Man läßt dann über Nacht stehen und beginnt am Morgen mit der Feuerung. Die Destillation ist in der Regel in acht Stunden vollendet. Etwa 90 % des Öls gehen während der ersten 2 bis 3 Stunden über, die weiteren 10 % erst im Laufe der folgenden 3 bis 4 Stunden.

Das Rohöl ist durch das Eisen der Kühlgeräte dunkel gefärbt. Die Kleindarsteller verkaufen das im Laufe des Jahres gewonnene Rohöl an Groß-Drogisten, die es durch Rektifikation reinigen[3]).

Über die Wintergrünölgewinnung in Monroe County, Pa., werden in einer amerikanischen Fachzeitschrift[4]) eingehende Angaben gemacht. Es befinden sich dort etwa 60 Blasen, die über eine Fläche von 200 Quadratmeilen verteilt sind. Einige dieser Destillationsstätten sind feststehend, andre werden, wenn die Umgebung erschöpft ist, verlegt (Wanderdestillation). Die Ernte der Blätter beginnt schon Mitte April und endet mit dem

---

[1]) Proceed. Americ. pharm. Ass. 28 (1880), 269; 30 (1882), 184.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 51 (1879), 439.

[3]) Ebenda 56 (1884), 264.

[4]) Americ. Perfumer 5 (1910), 192.

Wetterumschlag im Herbst. Bis Mitte September erlaubt es das Wetter nicht, das Material längere Zeit liegen zu lassen, es muß immer sofort destilliert werden. Ein geübter Pflücker kann täglich etwa 100 Pfund sammeln.

Das beste Material bilden die im September geernteten Blätter, die während des Sommers neu gewachsen sind. Die alten Sommer- und Frühlingsblätter haben schon überwintert und sind von weniger angenehmem Aroma. Die Destillationsanlagen werden immer an Stellen errichtet, wo sich fließendes Wasser vorfindet. Sie bestehen aus einem aus großen, rohen Steinen aufgebauten Herd, auf dem sich ein etwa 90 bis 226 kg fassender Kessel befindet (zuweilen eine alte Whiskyblase), der mit einer in einem großen Holzbottich befindlichen Kühlschlange in Verbindung steht.

Die Blätter werden über Nacht eingefüllt und mit Wasser übergossen, das auf 120° F. (49° C.) gehalten wird, um das im Wintergrünblatt enthaltene Glucosid zu spalten. Morgens früh etwa halb sechs wird angeheizt. Eine Destillation dauert 5 bis 6 Stunden. Das Destillat wird in Flaschen aufgefangen und das über dem Öl stehende Wasser bei der nächsten Destillation wieder in die Blase zurückgegossen. Während der ersten 3 Stunden destillieren etwa 90 % des Öls über, die gewöhnlich getrennt aufgefangen werden und die erste Qualität des Öls bilden. Die Ausbeute an Öl beträgt 0,55 bis 0,8 %.

E. F. Ziegelmann[1]) hat durch Versuche festgestellt, auf welche Weise die größten Ölausbeuten zu erzielen sind, d. h. unter welchen Bedingungen die Spaltung des Glucosids am vollständigsten eintritt. Er erhielt bei Versuchen mit kleinen Mengen die besten Ausbeuten, und zwar 1,57 % nach 12stündiger Mazeration bei Zimmertemperatur. Bei der Destillation größerer Mengen (25 kg) gaben die Blätter unter diesen Bedingungen nur 0,633 %, und zwar 0,2889 % direkt und 0,3441 % durch Kohobieren des Wassers.

Die Produktion von Wintergrünöl in den Vereinigten Staaten, die 1909 noch 10100 kg betrug, war im Jahre 1914 auf 2700 kg gesunken. Seitdem sind über die Herstellung des Öls keine amtlichen Zahlen mehr veröffentlicht worden[2]).

---

[1]) Pharm. Review **23** (1905), 83.

[2]) Chem. Industrie **51** (1928), 591.

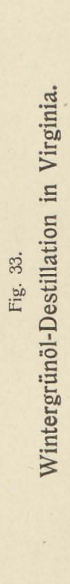


Fig. 33.
Wintergrünöl-Destillation in Virginia.

Eigenschaften. Gaultheriaöl ist eine farblose, gelbe oder rötliche Flüssigkeit von charakteristischem, stark aromatischem Geruch, der von dem des Öls von *Betula lenta* deutlich verschieden ist. d_{15° 1,180 bis 1,193 (d_{25° 1,172 bis 1,185). Im Gegensatz zu dem inaktiven Betulaöl ist Gaultheriaöl schwach optisch aktiv, und zwar beträgt α_D — 0° 25′ bis — 1° 30′[1]); n_{D20° 1,535 bis 1,536; V. Z. 354 bis 365 = 96 bis 99 % Methylsalicylat. Mit 6 bis 8 Vol. 70%igen Alkohols gibt es bei 20° eine vollständig klare Lösung. Diese Eigenschaft läßt zusammen mit dem spez. Gewicht und dem Drehungsvermögen die meisten Verfälschungen, besonders die häufig beobachtete mit Petroleum, leicht erkennen. Gemische mit dem übrigens fast gleichwertigen Öl von *Betula lenta* oder mit künstlichem Methylsalicylat sind nur durch die Erniedrigung des Drehungswinkels unter — 0° 25′ zu bemerken.

Die näheren Einzelheiten der Prüfung sind im II. Bd. S. 488 bis 490 bei Birkenrindenöl beschrieben.

In einer englischen Fachzeitschrift[2]) wird, um einen Zusatz von künstlichem Wintergrünöl nachzuweisen, folgende Farbreaktion angegeben:

5 Tropfen des zu prüfenden Öls werden in einem Probierrohr mit 5 Tropfen einer 5%igen alkoholischen Vanillinlösung und 1 ccm Alkohol versetzt. Man schüttelt gut um, fügt 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und schüttelt abermals durch. Reines Gaultheriaöl gibt hierbei eine intensiv hochrote und reines Betulaöl eine tief blutrote Färbung, künstlicher Ester dagegen eine gelbe. Der Verfasser des Artikels schließt hieraus, daß es auf diese Weise möglich sein dürfte, reines naturelles Öl von solchem zu unterscheiden, das stark mit künstlichem verfälscht ist, er läßt es aber mit Recht dahingestellt, ob sich die Reaktion in der Praxis wirklich als brauchbar erweisen würde.

Schimmel & Co.[3]) haben bei einer Nachprüfung an selbst destillierten Ölen die obigen Angaben im allgemeinen bestätigt gefunden, nur fanden sie, daß gerade bei Betulaöl der Farbton zunächst wesentlich heller war als bei Gaultheriaöl. Mit der Zeit wurden beide Farbtöne gleichmäßig dunkel, so daß schließlich

---

[1]) G. M. Beringer (Americ. Journ. Pharm. **82** [1910], 437) hat das Öl aus der ganzen Pflanze destilliert und dabei für α_D — 1,335° beobachtet. Gleichzeitig erhielt H. Kraemer bei der Destillation der Blätter allein, wie es die U. S. Ph. vorschreibt, ein Öl mit α_D — 0,26°.

[2]) Perfum. Record **5** (1914), 60.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 97.

kaum noch ein Unterschied bestand. Künstliches Öl zeigte die erwähnte Gelbfärbung.

Nach F. D. Dodge[1]) enthält das gewöhnliche synthetische Methylsalicylat des Handels stets etwas Phenol, zum Unterschied von reinem, natürlichem Wintergrün- und Birkenrindenöl, in denen durch die gewöhnlichen Methoden nachweisbares Phenol nicht vorkommt. Die Anwesenheit von Phenol in den genannten Ölen würde demnach auf eine Verfälschung mit künstlichem Methylsalicylat hinweisen. Eine vom Verfasser für den Nachweis von Phenol im Wintergrünöl angegebene Methode beruht darauf, daß man das Öl verseift, die Verseifungslauge mit Wasserdampf behandelt und das Destillat mit Bromwasser auf Phenol prüft. Mit Hilfe dieser Methode sollen sich bis zu 0,01 % Phenol nachweisen lassen.

Zusammensetzung. Ebenso wie das Birkenrindenöl in der *Betula lenta*[2]) ist das ätherische Öl in der *Gaultheria procumbens* nicht als solches fertig gebildet vorhanden. Es entsteht vielmehr erst aus dem Glucosid Monotropitosid[3]) oder Monotropitin (früher Gaultherin genannt), das sich durch Einwirkung des Fermentes Primverosidase in Salicylsäuremethylester, Glucose und Xylose spaltet.

Der Hauptbestandteil des Wintergrünöls, das Methylsalicylat, war durch W. Procter[4]) und A. A. Th. Cahours[5]) schon seit Anfang der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bekannt. Über die Nebenbestandteile herrschten noch sehr widersprechende Ansichten, und erst die Arbeit von F. B. Power und C. Kleber[6]) brachte Klarheit über die Natur der nicht aus Methylsalicylat bestehenden Anteile, sowohl des Wintergrün- als auch des Birkenrindenöls. Um etwaigen Zersetzungen vorzubeugen, benutzten die genannten Chemiker zur Abscheidung der unbekannten Körper nicht das bis dahin bei der Untersuchung dieses Öls übliche Verseifungsverfahren, sondern die Eigenschaft des Methylsalicylats,

---

[1]) Perfum. Record **19** (1928), 258.

[2]) Siehe Bd. II, S. 484.

[3]) Bridel u. Grillon, Compt. rend. **187** (1928), 251.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **14** (1842), 211. — Liebigs Annalen **48** (1843), 66.

[5]) Annal. de Chim. et Phys. III. **10** (1844), 327. — Liebigs Annalen **48** (1843), 60; **52** (1844), 327.

[6]) Pharm. Rundschau (New York) **13** (1895), 228.

mit Kali ein leichtlösliches Salz, Kaliummethylsalicylat, zu bilden. Dem Öl wurde der gesamte Salicylsäureester durch wiederholtes Ausschütteln mit 7,5 %iger Kalilauge entzogen. Nur 1,05 % des angewandten Öls verband sich nicht mit Kali und blieb als eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Masse zurück. Diese besteht 1. Aus einem Paraffin C_nH_{2n+2}, das nach seinem Schmelzpunkt 65,5° als Triacontan, $C_{30}H_{62}$, angesehen werden muß. 2. Aus einem Aldehyd oder Keton, das in reinem Zustand, aus seiner Bisulfitverbindung abgeschieden, nach Önanthaldehyd riecht und beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat eine Säure liefert, deren Silbersalz nach der Formel $C_6H_9O_2Ag$ zusammengesetzt ist. 3. Aus einem zwischen 160 und 165° siedenden Alkohol $C_8H_{16}O$, der dem erwähnten Keton oder Aldehyd entspricht. 4. Aus einem Ester vom Sdp. 230 bis 235° (135° bei 25 mm) $C_{14}H_{24}O_2$. Dieser zerfällt beim Verseifen in den Alkohol $C_8H_{16}O$ und die auch durch Oxydation aus dem Keton entstehende Säure $C_6H_{10}O_2$. Der Alkohol sowohl wie der Ester besitzen den sehr durchdringenden, charakteristischen Geruch, durch den sich das Wintergrünöl von dem künstlichen Methylsalicylat unterscheidet.

1034. Öl von Gaultheria punctata.

Herkunft und Gewinnung. *Gaultheria punctata* Blume (*Gaultheria fragrantissima* Wall.; *G. fragrans* D. Don.; *Arbutus laurifolia* Buch.-Ham.)[1] ist eine kräftige Büsche bildende Pflanze, die sich gesellig über ausgedehnte Strecken der höheren Nilgiri-Region findet und auch in den südlich davon gelegenen Palni und Travancore Hills häufig anzutreffen ist[2]. Der Strauch kommt auch in den Hochgebirgen Niederländisch-Indiens, sowohl auf Java wie auf Sumatra, vor. Er wird auf malaiisch „*Sari moedjari*" genannt. Das Öl heißt „*Gondapoera*"-Öl[3].

Das Öl, auch indisches Wintergrünöl genannt, wird von Eingeborenen in der Umgegend von Utakamand (Nilgiri) aus den Blättern durch einfache Wasserdestillation in primitiven Kupfer-

[1] J. C. Sawer, Odorographia, Bd. II, S. 340. — Vgl. auch E. Kremers und M. James, Pharm. Review **16** (1898), 105.

[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 97.

[3] Bulletin Nr. 48 van het Koloniaal Museum te Haarlem, Juli **1911**, S. 125.

blasen hergestellt, wie sie in Indien z. B. bei der Herstellung der Grasöle verwendet werden. Die Produktion ist ganz unbedeutend, meist sind die Darsteller Destillateure von Eucalyptusöl, die nebenher etwas Wintergrünöl fabrizieren. Eine Ausdehnung der Industrie ist aber sehr wohl möglich, da das Rohmaterial im Überfluß vorhanden ist.

Die Ausbeute an Öl, die von den Eingeborenen erzielt wird, ist nur sehr gering, was wohl an nicht sachgemäßem Arbeiten liegt. Der Absatz des Öls findet nur im Inland statt, und die Nachfrage nach dem Produkt scheint nicht groß zu sein. Während J. E. de Vrij eine Ausbeute von 1,15 % erzielte, wurden in Buitenzorg[1]) nur 0,75 % Öl erhalten. Nach Puran Singh[2]) lieferte im Nilgiri-Gebirge gesammeltes Kraut im Winter 0,12 % Öl, berechnet auf frisches und 0,22 % Öl, berechnet auf trocknes Kraut, aus Assam stammendes Destillationsmaterial dagegen 0,65 % Öl, berechnet auf frische und 1,2 % Öl, berechnet auf trockne Blätter.

Eigenschaften[1])[2])[3]). $d_{15°}$ 1,1645 bis 1,1877; α_D ±0; $n_{D20°}$ 1,528 bis 1,537[4]); S. Z. 3,4 bis 4,8; E. Z. 356,6 bis 367 = 96,8 bis 99,7 % Methylsalicylat; löslich meist in 6 bis 8 Vol. 70 %igen Alkohols, manchmal unter Trübung und in 3 bis 6 Vol. 80 %igen.

Zusammensetzung. De Vrij[5]), der das Öl im Jahre 1859 aus Pflanzen gewann, die er auf dem erloschenen Vulkan Patoea auf Java gefunden hatte, stellte fest, daß es fast ausschließlich aus Methylsalicylat besteht.

Dasselbe von de Vrij destillierte Öl untersuchte H. Köhler[6]) nochmals im Jahre 1879, augenscheinlich ohne die im Jahre 1871 von de Vrij gemachten Angaben über die Zusammensetzung des Öls zu kennen. Das inaktive Öl siedete von 221 bis 222°; bei

---

[1]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1910**, 47.

[2]) The Indian Forest Records 5 (1917), Nr. 8; Perfum. Record 8 (1917), 328; **12** (1921), 51.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 97; **1922**, 79; Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

[4]) Puran Singh will *(loc. cit.)* einen Brechungsindex von 1,400 bei 25° beobachtet haben bei einem Öl, das über 99 % Methylsalicylat enthielt!

[5]) Pharmaceutical Journ. III. **2** (1871), 503.

[6]) Berl. Berichte **12** (1879), 246.

der Verseifung wurde die dem reinem Methylester entsprechende Menge Salicylsäure vom Smp. 155 bis 156° gewonnen.

Höchstwahrscheinlich ist mit *G. punctata* Bl. die im Nilgiri-Gebirge in Indien massenhaft wachsende *Andromeda Leschenaultii* identisch, in deren Blättern J. Broughton[1]) im Jahre 1867 Methylsalicylat nachgewiesen hat.

1035. Öl von Gaultheria leucocarpa.

Das Öl aus den Blättern der in Java einheimischen *Gaultheria leucocarpa* Blume ist, wie das von *G. punctata* gewonnene Destillat, im Produktionslande als „*Gondapoera*"-Öl bekannt und findet sowohl als Heilmittel, wie als Riechstoff Verwendung, u. a. dient es zum Parfümieren der Gewänder der indischen Fürsten[2]). In Sumatra werden die Blätter als eine Art „*Sirih*" gekaut[3]).

Nach J. E. de Vrij[4]) geben die frischen Blätter bei der Destillation 0,012 %, hauptsächlich aus Methylsalicylat bestehendes Öl. H. Köhler[5]) untersuchte dasselbe Öl, das optisch inaktiv war und bei 221 bis 223° siedete, und bestätigte das von de Vrij erhaltene Resultat.

1036. Bruyère-Öl.

Von einer *Erica*-Art stammt vermutlich ein Öl, das Schimmel & Co.[6]) unter der Bezeichnung „Essence de Bruyère"[7]) aus Australien erhalten haben. Das angenehm aromatisch riechende Öl war von blaßgrünlichblauer Farbe (Spuren Kupfer) und hatte ein spezifisches Gewicht von 0,8587 bei 15°; $\alpha_D + 2° 44'$; löslich in 4,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

---

[1]) Pharmaceutical Journ. III. **2** (1871), 281.

[2]) Bulletin Nr. 48 van het Koloniaal Museum te Haarlem, Juli **1911**, S. 125.

[3]) *Sirih* ist ein bei den Malaien geschätztes Kaumittel, zu dessen Darstellung verschiedene aromatische Kräuter benutzt werden.

[4]) Pharmaceutical Journ. III. **2** (1871), 503.

[5]) Berl. Berichte **12** (1879), 247.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 100.

[7]) Über ein tonkinesisches, als „Essence de Bruyère d'Annam" bezeichnetes Öl siehe unter Öl von *Cathetus fasciculata* (Familie der *Euphorbiaceae*), S. 200. — Nach einer Angabe von I. Cardot ist „*Bruyère d'Annam*" nicht *Cathetus fasciculata*, sondern die Myrtacee *Baeckea frutescens* L. (Les Parfumes de France **8** [1930], 122.

Familie: PRIMULACEAE.

1037. Primelwurzelöl.

Die Wurzel der Schlüsselblume *Primula officinalis* (L.) Hill (*P. veris* L. em. Huds.) enthält neben der Saponinsubstanz Cyclamin die unten näher beschriebenen Glucoside Primverin oder Primverosid und Primulaverin oder Primulaverosid, von denen das erstere den sogenannten Primulacampher[1]) liefert. Er wird aus der Primelwurzel durch Destillation gewonnen und scheidet sich aus dem Destillat in schönen, glänzenden, sechsseitigen Blättchen oder als halbfeste Masse ab, besitzt einen fenchel- oder anisartigen Geruch und schmeckt zuerst brennend, dann süßlich, fenchelartig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 49°, der Siedepunkt oberhalb 200°.

H. Brunner[2]) erhielt bei der Destillation von 300 kg Wurzeln mit Wasserdampf 170 g Rohcampher. Das rektifizierte Produkt siedete bei 255° und hatte das spezifische Gewicht 1,2155. Bei der Verseifung des Camphers entstand nicht Salicylsäure, wie Mutschler behauptet, sondern die bei 140° schmelzende m-Methoxysalicylsäure, die, wie auch der Campher selbst, mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung gibt. Im Molekül der Verbindung sind zwei Methoxylgruppen enthalten. Hieraus geht hervor, daß der Primulacampher der Methylester der m-Methoxysalicylsäure ist.

A. Goris und J. Ducher[3]) haben beobachtet, daß sich beim Reiben frischer Wurzel von *Primula officinalis* Jacq. zwischen den Fingern ein anisartiger Geruch entwickelt, der durch eine fermentative Spaltung hervorgerufen wird.

Später stellten A. Goris und M. Mascré[4]) fest, daß in der Wurzel der Schlüsselblume die Glucoside Primverin und Primulaverin sowie das Ferment Primverase enthalten sind. Die Unter-

---

[1]) L. Mutschler, Liebigs Annalen **185** (1877), 222. — Vgl. auch Hünefeld, Journ. f. prakt. Chem. **7** (1836), 57 und **16** (1839), 111.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **42** (1904), 305.

[3]) Bull. Sciences pharmacol. **13** (1906), 536. Nach Pharm. Ztg. **51** (1906), 1104 und Pharmaceutical Journ. **77** (1906), 627.

[4]) Compt. rend. **149** (1909), 947; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 162.

suchungen sind dann von ihnen in Gemeinschaft mit C. Vischniac[1]) fortgesetzt worden. Nach einem besonderen, von ihnen genau beschriebenen Verfahren gewannen sie aus 1 kg der frischen Wurzeln im Mittel 1 g = 0,1 % des Rohgemisches der Glucoside. Aus diesem ließen sich 20 bis 25 % Primverin und 10 bis 15 % Primulaverin isolieren. Die Extraktion ist unvollständig, denn die Ausbeute an ätherischem Öl aus frischen Wurzeln beträgt 0,08 %, was 0,2 % Glucosiden entspricht.

Die Wurzeln von *Primula kewensis* hort. ergaben, auf frisches Material bezogen, eine Ausbeute von 0,2 % Glucosiden, die mit denen der vorigen Art identisch sind.

Das Primverin ist ein wasserfrei kristallisierendes Glucosid $C_{20}H_{28}O_{13}$, das sich auf dem „Bloc Maquenne“ bei 203 bis 204° verflüssigt und dementsprechend bei 206° schmilzt. $[\alpha]_D -71,53°$. Bei der Hydrolyse mit Säuren oder dem Enzym Primverosidase[2]) liefert 1 Molekül Primverin 1 Molekül Primverose und 1 Molekül p-Methyläther-β-resorcylsäuremethylester.

Die Biose Primverose ist in Wasser, 80 %igem Alkohol und in Methylalkohol löslich, schmilzt im „Bloc Maquenne“ bei 209 bis 210°, hat anfänglich das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 22,70°$, nach 24 Stunden $[\alpha]_D - 3,43°$, reduziert Fehlingsche Lösung und bildet ein Osazon (Smp. im „Bloc Maquenne“ 224 bis 226°)[3]).

Primverose wird durch Primverase in Xylose und Glucose gespalten.

Der p-Methyläther-β-resorcylsäuremethylester (4-Methoxysalicylsäuremethylester) bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Primelwurzel. Er schmilzt bei 49°. Seine Konstitution wurde durch die Elementaranalyse und Verseifung zur p-Methyläther-β-resorcylsäure (4-Methoxysalicylsäure) vom Smp. 158 bis 159° erkannt. Die Säure zeigte dieselben Eigenschaften wie das von F. Tiemann und A. Parrisius[4]) beschriebene Produkt. Weiterhin wurde die Konstitution der

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1912**, 3. — Bull. Sciences pharmacol. **19** (1912), 577.

[2]) M. Bridel, Journ. de Pharm. et Chim. VIII. **3** (1926), 205. — Compt. rend. **181** (1925), 523.

[3]) Goris und Vischniac, Bull. Roure-Bertrand Fils April **1920**, 7.

[4]) Berl. Berichte **13** (1880), 2376.

p-Methyläther-β-resorcylsäure durch Entmethylieren mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure und darauf folgende Kohlensäureabspaltung festgestellt. Es entstand dabei Resorcin.

Für die Spaltung des Primverins durch Ferment und durch Säuren ergeben sich folgende Gleichungen:

I. Spaltung durch Ferment:

$$C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\O-C_{11}H_{19}O_9\\OCH_3\end{cases} + H_2O = C_{11}H_{20}O_{10} + C_6H_3\begin{cases}COOCH_3 & [1]\\OH & [2]\\OCH_3 & [4]\end{cases}$$

Primverin — Primverose — p-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester

II. Spaltung durch Säuren:

$$\text{Primverin} + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 + \text{p-Methyläther-}\beta\text{-resorcylsäure-methylester.}$$

Glucose. — Xylose

Primulaverin oder Primulaverosid ist eine Substanz vom Smp. 161 bis 163°; α_D — 66,56°. Es kristallisiert mit 2 Mol. Wasser und besitzt dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Primverin. Wahrscheinlich ist es das Produkt einer isomorphen Kristallisation des Primverins mit dem eigentlichen Primulaverin, das noch nicht in reinem Zustand isoliert wurde und dem Primverin nahe verwandt zu sein scheint. Das ätherische Öl, das sich aus dem Primulaverin durch Hydrolyse bildet, besteht aus einem Gemenge von den Methylestern der p-Methyläther-β-resorcylsäure und der m-Methoxysalicylsäure.

Um die Zusammensetzung des ätherischen Öls zu ermitteln, das durch Destillieren der Primelwurzeln mit Wasserdampf gewonnen wird, wurden 40 kg frische Wurzeln gut zerrieben und 24 bis 28 Stunden mit Wasser mazeriert. Bei der Destillation schäumte die Masse stark auf. Es gingen 8,56 g = 0,0214 % perlmutterglänzende Schuppen über, während im Destillationswasser 26 g = 0,065 % eines Gemisches enthalten waren, das zu etwa 3/4 aus fester Substanz bestand. Die Gesamtausbeute betrug 0,0864 %. Der feste Bestandteil kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Smp. 49 bis 51°. Die stark verdünnte Lösung riecht deutlich nach Anis, bei größerer Konzentration erinnert ihr Geruch an die Zimtsäure-, später an die Salicylsäureester des Methyl- und Benzylalkohols. Die verseifte feste Substanz lieferte p-Methyläther-β-resorcylsäure (Smp. 158°),

die verseiften flüssigen Anteile vorwiegend m-Methoxysalicylsäure (Smp. 142 bis 143°).

Um das ätherische Öl der Blüten zu gewinnen, wurden diese zuerst mit Wasser übergossen und nach 6 Stunden destilliert, wobei sie 0,00086 % eines blaßgrünen Öls lieferten. Das Destillationswasser enthielt 0,00826 % Öl. Das Öl besteht aus verseifbaren und nicht verseifbaren Anteilen. Erstere ergaben wiederum die p-Methyläther-β-resorcyl- und die m-Methoxysalicylsäure. Die Zusammensetzung der nicht verseifbaren Anteile ist noch nicht ermittelt worden.

Die Primverosidase ist identisch mit der Betulase, die in *Betula lenta, Gaultheria procumbens* und *Monotropa hypopitys* vorkommt. Das Fermentpulver wird aus den getrockneten Kelchblättern gewonnen, indem durch Extrahieren mit Alkohol und Äther die Glucoside entfernt werden, so daß in den gepulverten Blättern das Ferment zurückbleibt. Emulsin, Invertin, das *Aspergillus*-Ferment und Myrosin wirken auf die Primulaglucoside nicht ein.

Die Frage nach der Verbreitung des Ferments in der Primulapflanze ist kaum scharf zu beantworten. In der Wurzel befindet es sich vorwiegend in dem zentralen Zylinder, in den oberirdischen Teilen aber vorwiegend in der Umgebung der Bast-Holz-Gefäßbündel oder in den Epidermiszellen des Kelches und vor allem in denen der Blumenblätter. Die Glucoside finden sich in allen Teilen der Pflanze.

Die Primverosidase ist ein in der Familie der *Primulaceae* sehr verbreitetes Ferment. Sie wurde nachgewiesen in *Primula elatior, P. auricula* L., *Samolus Valerandi* L., *Lysimachia vulgaris* L., *L. nemorum* L., *L. nummularia* L., *Anagallis arvensis* L., *Hottonia palustris* L., *Dodecatheon meadia* L., *Glaux maritima* L. und *Cyclamen latifolium* Sibth. et Sm. Nicht immer enthalten die Pflanzen neben dem Ferment auch die Glucoside.

Nicht alle frischen Primelwurzeln zeigen, wie die von *Primula officinalis*, beim Zerreiben im Mörser einen Anisgeruch. Wohl aber gibt die wäßrige Lösung der Auszüge mit Eisenchlorid immer die charakteristische Farbreaktion.

Einen anisartigen Geruch entwickeln: *Primula kewensis* hort., *P. officinalis* Jacq., *P. verticillata* Forsk., *P. capitata* Hook.,

P. megaseifolia Boiss., *P. Poissonii* Franck., *P. cashemiriana*, *P. rosea* Boyle, *P. mollis* Nutt. ex Hook., *P. Forsterii* Stein. und *P. japonica* A. Grey.

Einen Geruch nach Salicylsäuremethyl- oder -amylester entwickeln: *Primula longiflora* All., *P. frondosa* Janka, *P. grandiflora* Lam., *P. acaulis* Hill., *P. cortusoides* L., *P. obconica* Hance und *P. elatior* Hill.

Ein Coriandergeruch entsteht bei *Primula auricula* L., *P. pannonica* A. Kern und *P. Palinuri* Petagn.

Bei der *Primula involucrata* Wall. war kein Geruch wahrzunehmen. Bei *Lysimachia nemorum* L. tritt ein schwacher Geruch nach Methylsalicylat auf, während die Wurzeln von *Dodecatheon meadia* L. beim Zerreiben einen anisartigen und die von *Anagallis arvensis* L. einen baldrianartigen Geruch entwickeln.

1038. Cyclamenextraktöl.

Aus einem Extrakt, das durch Mazeration von Blüten einer nicht genannten *Cyclamen*-Art mit flüssigem Fett und hieraus durch Extraktion mit einem leicht siedenden Lösungsmittel gewonnen worden war, isolierte F. Elze[1]) nach Entfernung der Pflanzenwachse und -fette mit Alkohol ein dunkel gefärbtes Extraktöl ($d_{15°}$ 0,94467; $\alpha \pm 0$). Der Verfasser gibt an, mit Sicherheit Nerol ($d_{15°}$ 0,880; Diphenylurethan, Smp. 50 bis 50,5°) und Farnesol ($d_{15°}$ 0,895; Sdp. 145 bis 146° [3 mm]) nachgewiesen zu haben. Ferner waren Ketone, Aldehyde, Phenole und Ester in dem Öl vorhanden.

Familie: SAPOTACEAE.

1039. Mahuaöl.

Unter dem Namen Mahuaöl ist Schimmel & Co.[2]) ein Öl bemustert worden, das aus Rinde und Holz eines indischen Baumes gewonnen war. Über die Stammpflanze konnte der Einsender nichts Bestimmtes mitteilen, es wird aber zu vermuten sein, daß es sich um *Illipe latifolia* Engler (*Bassia lati-*

---

[1]) Riechstoffindustrie 3 (1928), 91.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1929, 109.

folia Roxb.) handelt, die in Indien „*Mahua* tree“ heißt oder ähnliche Bezeichnungen führt[1]).

Das farblose Öl hatte einen Geruch, der zunächst etwas an Majoran erinnerte, später aber cymolartig war. Über die sonstigen Eigenschaften wurde folgendes festgestellt: $d_{15°}$ 0,9078, α_D — 1° 22′, $n_{D20°}$ 1,48905, nicht klar löslich in 10 Volumen 80 %igen Alkohols, löslich in 0,7 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols, S. Z. 3,0, E. Z. 13,1, E. Z. nach Actlg. 63,5. Bei der Destillation aus einem gewöhnlichen Kolben siedeten unter einem Druck von 753 mm 25 % von 165 bis 180°, 15 % von 180 bis 200°, 20 % von 200 bis 250°, 25 % von 250 bis 300° und 15 % oberhalb 300°.

Nach diesem Untersuchungsbefund scheint das Öl in der Hauptsache aus Terpenen und Sesquiterpenen zu bestehen, während sauerstoffhaltige Bestandteile nur in geringer Menge vorhanden sind.

Früher haben R. Bennett und E. Anklesaria[2]) aus dem alkoholischen Extrakt der Blüten des „*Mowra*“-Baumes *(Illipe latifolia)* durch Wasserdampfdestillation eine kleine Menge eines charakteristisch riechenden Öls gewonnen.

Familie: OLEACEAE.

1040. Olivenblätteröl.

Trockne Olivenblätter von *Olea europaea* L. gaben bei der Destillation 0,04 % eines salbenartigen ätherischen Öls von gelber Farbe und lieblichem Geruch; Smp. 26,5°[3]).

1041. Jasminöl.

Herkunft und Gewinnung[4]). Der wegen seines Wohlgeruchs seit über 150 Jahren in Südfrankreich angebaute spanische Jasmin,

---

[1]) Über die Botanik und Pharmakognosie des Baumes s. F. Diepenbrock, Angew. Botanik **10** (1928), 1.

[2]) Chemist and Druggist **77** (1910), 209.

[3]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1901**, II. 419.

[4]) B. Marsh, Americ. Perfumer **2** (1907), 104. — L. Mazuyer, Journ. Parfum. et Savonn. **21** (1908), 194. — Ch. d'Aribenu, Parfum. moderne **6** (1913), 149. — Ebenda **9** (1916), 102. — Perfum. Record **12** (1921), 77, 209.

Jasminum grandiflorum L., stammt aus Ostindien, wo er noch heute zur Riechstoffgewinnung verwendet wird. In Südeuropa wird die großblütige Art auf den dort wildwachsenden *Jasminum officinale* L. aufgepfropft. Für die Jasminkulturen nimmt man mit Vorliebe Land, auf dem zuvor Cerealien angebaut wurden. Standen auf dem für die Kulturen bestimmten Land Feigen- und Olivenbäume, so sind sorgfältig alle Wurzeln zu entfernen, sonst geraten mit der Verwesung der Wurzeln Pilze in den Boden, die eine unter dem Namen „La mouffe" bekannte Krankheit verursachen und die Jasminpflanzen vollständig zerstören. — Eine Jasminpflanzung kann etwa 20 Jahre bestehen. Danach darf kein Jasmin mehr auf demselben Land angebaut werden. Man pflanzt die Wildlinge im März in 80 cm voneinander entfernten Reihen mit je 10 cm Abstand und pfropft im nächsten oder im zweiten Jahre, und schon in demselben Sommer können die ersten Blüten geerntet werden. Die Ernte beginnt Ende Juli und dauert bis Mitte Oktober, die Hauptblütezeit von Mitte August bis Mitte September. Im Oktober müssen alle Pflanzen zum Schutz gegen Frost, gegen den sie sehr empfindlich sind, mit Erde bedeckt werden. 1000 Pflanzen geben 25 bis 65 kg, im Mittel etwa 40 kg Blüten. Auf 1 ha rechnet man 100 000 Pflanzen und 4000 kg Blüten.

Infolge der zunehmenden Nachfrage nach Jasminerzeugnissen ist die Produktion von Jasminblüten in Südfrankreich dauernd gestiegen. Während im Jahre 1900 etwa 200 000 kg Jasminblüten geerntet wurden und man um das Jahr 1914 mit 4- bis 600 000 kg rechnete, erreichte die Ernte im Jahre 1924 0,9 bis 1 Million kg Blüten. 1925 wurden nur 800 000 kg Jasminblüten im Werte von 25 Millionen Fr. (5 Millionen RM.) an die Fabriken geliefert, da die Ernte in diesem Jahre schlecht ausgefallen war[1]. 1927 schätzte man die Jasminernte auf 1 500 000 kg Blüten[2]. Die Hauptkulturgebiete in Südfrankreich befinden sich in der Umgegend von Grasse, von Hyères und von Seillans.

Nach W. A. Poucher[3]) gibt heute eine normale Jasminernte in Südfrankreich etwa 750 t Blüten, davon entfallen 450 t

---

[1]) Zander, Chem. Industrie (1927), 1181.

[2]) Les Parfums de France 5 (1927), 290.

[3]) Chemist and Druggist **110** (1929), 778.

auf Grasse-Montauroux, 200 t auf Monous-Mougins und 100 t auf Pegomas-Cannes. Geerntet wird, sobald sich die Blüten öffnen, bis Mitte August am Abend und dann von Morgengrauen an bis 2 Uhr nachmittags. Die im August und September gesammelten Blüten enthalten relativ das meiste ätherische Öl.

Auch in Italien hat man mit der Kultur von Jasmin begonnen, und in Contesse, einer Vorstadt von Messina, hat man 15 bis 25 acres versuchsweise mit Jasmin bebaut[1]). Im nördlichen Italien befinden sich Anpflanzungen in Caramagna, S. Lorenzo al Mare, Poggio di S. Remo, Arma di Taggia, Lingueglietta, Castellaro, Apricale, Isolabona, Latte und Vallecrosia.

Nach „La Bulgarie“[1]) macht man in den Rosen-Distrikten Bulgariens Versuche, Jasmin anzubauen, und in Syrien[2]) werden bereits jährlich 10- bis 12000 kg Blüten gewonnen und daraus Jasminerzeugnisse hergestellt.

Obwohl sich durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern des erhaltenen Wassers ein Jasminöl erhalten läßt, so kommt es für die gewerbsmäßige Gewinnung nicht in Frage, ebensowenig wie die Extraktion mit heißem Fett oder mit Vaselin. Am bequemsten und am wenigsten Arbeit erfordernd ist die Extraktion mit Petroläther, die aber nicht so gute Ausbeuten liefert wie das Enfleurageverfahren (s. Bd. I, S. 280). Zwar sind die Ausbeuten nach dieser Arbeitsweise nicht immer neunmal so groß gegenüber der Extraktion, wie A. Hesse bei seinen ersten Versuchen festgestellt hatte, sondern unter Umständen nur doppelt so groß, doch geht aus den sehr eingehenden Hesseschen Arbeiten[3]) immerhin hervor, daß diese Blüten, selbst nachdem sie abgeschnitten sind, also unter den Bedingungen, unter denen sie beim Enfleurageverfahren angewandt werden, noch große Mengen Riechstoff hervorbringen. Durch diese Untersuchung ist die Richtigkeit der Passyschen Hypothese[4]) bewiesen worden.

---

[1]) Department of Commerce, World trade notes on chemicals and allied products. Washington, **1927**, Vol. I. Nr. 15, S. 9; Nr. 16, S. 7.

[2]) Department of Commerce, Bureau of Foreign and Domestic Commerce, Washington. 12. VI, 1924. — Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 219.

[3]) A. Hesse u. F. Müller, Berl. Berichte **32** (1899), 565, 765; A. Hesse, ebenda **32** (1899), 2611; **33** (1900), 1585; **34** (1901), 291, 2916; **37** (1904), 1457. — Chem. Industrie **25** (1902), 1.

[4]) J. Passy, Compt. rend. **124** (1897), 783. — Vgl. Bd. I, S. 266.



Fig. 34.
Jasminernte in Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

A. Hesse und später auch Charabot und Gatin erklärten die höhere Ausbeute bei der Enfleurage, indem sie annahmen, daß ein Glucosid in der Pflanze vorhanden sei, durch dessen Spaltung das ätherische Öl während der Enfleurage fortwährend neu entstünde. Diese Annahme wird durch die Versuche J. Nivières[1]) gestützt: Behandelt man Jasminblüten vor der Extraktion durch Lösungsmittel mit Säuren oder Enzymen, so erhöht sich die Ausbeute an ätherischem Öl. Das auf diese Weise gewonnene ätherische Öl unterschied sich etwas von dem Produkt, das aus vorher nicht behandelten Blüten gewonnen wurde.

Aus Ostindien kommt eine Jasminpomade in den Handel, die ebenfalls mit Hilfe der Enfleurage hergestellt wird, die ein Dr. Jackson im Jahre 1839 in einem Brief an den Herausgeber des Asiatic Journ. of Calcutta folgendermaßen[2]) beschreibt: Schichten von Sesamsamen werden mit Wasser befeuchtet, darauf legen die Eingeborenen eine Lage Jasminblüten, bedecken sie mit einem Tuch und lassen das Ganze 12 bis 18 Stunden stehen; dann wird das mit dem Duftstoff beladene Fett aus den auf einer gewöhnlichen Mühle gemahlenen Samen ausgepreßt.

Was die Ausbeuten an ätherischem Öl betrifft, so sind sie, wie aus dem Gesagten hervorgeht, von der Gewinnungsmethode abhängig. Hesse erhielt bei dem Enfleurageverfahren 0,1784 % durch Wasserdampf gereinigtes Öl. Aus den zur Enfleurage benutzten Blüten wurden durch Wasserdampfdestillation noch weitere 0,0195 % erhalten. Auf die durch Enfleurage à froid in Frankreich gewonnene Pomade bezogen, berechnen sich die Ausbeuten auf 0,395 bis 0,595 %. Aus indischer Pomade konnten Schimmel & Co. 0,3 bis 0,4 % ätherisches Jasminöl abscheiden.

Die bei der Extraktion mit Petroläther erzielten Ausbeuten wechseln sehr stark; während Hesse einmal 0,0178 % und ein andres Mal das doppelte an Öl erhielt, berichtet H. von Soden[3]) über Ausbeuten von 0,071 und 0,077 %. Durch Destillation frischer Blüten mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillationswassers hat Hesse 0,0194 % ätherisches Jasminöl gewinnen können.

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 27 (1920), 862.
[2]) Watt, The Commercial Products of India. London 1908, S. 820.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 69 (1904), 267.

In den Betrieben Südfrankreichs verwendet man in den allermeisten Fällen (zu 90 %) das Extraktionsverfahren und erhält dabei 0,3 % konkretes bzw. 0,024 % absolutes Öl[1]).

Nach seinen Erfahrungen, über die sich von Soden[2]) neuerdings äußert, und die sich auf die Bestimmungen des aus der Extraktion von mehreren 1000 kg Jasminblüten gewonnenen ätherischen Öls stützen, geht das Ausbeuteverhältnis zwischen Enfleurage und Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln auf 2,5 : 1 zurück. Während man früher dem Enfleurageverfahren angesichts der wesentlich erhöhten Ölausbeute den Vorzug gab, sprechen heute auch verschiedene Umstände zugunsten der Extraktionsmethode. Hesse hat gefunden, daß die Vermehrung des ätherischen Jasminöls während der Enfleurage hauptsächlich auf das Konto der aromatischen Verbindungen (Benzylalkohol, Benzylacetat, Indol, Anthranilsäureester) zu setzen ist. Diese sind aber einfacher und billiger, als die Natur sie liefert, synthetisch herzustellen. Ferner wird nach von Soden bei der Extraktion mit Petroläther der Riechstoff der Jasminblüte in viel größerer Reinheit und Vollkommenheit gewonnen, als bei dem Enfleurageverfahren. Gerade die sehr wichtigen, noch unbekannten, riechenden Verbindungen, die bei der Enfleurage infolge ihrer geringeren Flüchtigkeit in den enfleurierten Abfallblüten zurückbleiben und schwer in das Fett übergehen, werden durch die Extraktion gewonnen. In den 1 bis 2 Tage auf den Châssis liegenden Blüten hingegen gehen beim Welken eingreifende Veränderungen im Lebensprozeß vor sich; es entstehen andre Verbindungen und beeinträchtigen die Gewinnung ursprünglich vorhandener, noch zurückgebliebener Riechstoffe.

Eigenschaften. Ätherisches Jasminöl bildet als solches keinen Handelsartikel, sondern kommt nur in Form von Jasminpomade oder als konkretes Jasminöl (durch Extraktion gewonnen) in den Verkehr. Die Eigenschaften der ätherischen Jasminöle sind ziemlich verschieden[3]), was zum Teil auf die Gewinnungsweise

[1]) Poucher, Chemist and Druggist **110** (1929), 778.

[2]) Deutsche Parf.-Ztg. **11** (1925), 49.

[3]) Die Angaben, die P. Jeancard u. C. Satie (Bull. Soc. chim. **23** [1900], 556) über die Eigenschaften des durch Enfleurage mit Hilfe von Vaselin gewonnenen Jasminöls gemacht haben, sind nach Hesse (Berl. Berichte **34** [1901], 291) nicht ganz zutreffend, da das Öl noch Vaselin enthalten haben muß.

zurückzuführen ist, zum Teil aber von andern Umständen abhängt. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 0,920 und 1,015, die optische Drehung von $-1°$ bis $+4°15'$, die S. Z. von 1,4 bis 7,8, die E. Z. von 155 bis 276, was, auf Benzylacetat berechnet, einem Gehalt von 41 bis 74 % entspricht.

Bei Essence concrète Jasmin wurde im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) an 15 untersuchten Extrakten der Erstarrungspunkt zwischen 48 und 51°, im Durchschnitt: Erstp. 49,7° gefunden. Die Verseifungszahl war bei 40 Untersuchungen 90 bis 123, im Durchschnitt 104.

Dieselben Konstanten wurden bei einem aus sicherer Quelle stammenden reinen Extrakt ermittelt und waren: Erstp. 49,8°, V. Z. 106,2.

Um zu sehen, inwieweit sich diese Konstanten ändern, wenn normales Extrakt mit Blütenwachs, das in größeren Mengen bei der Herstellung der wachsarmen Extrakte aus den konkreten abfällt, verschmolzen wird, wurde eine Mischung hergestellt aus:

80 % Jasmin concrète, normal .	Erstp. 50,5°,	V. Z. 98 und
20 % Jasminblütenwachs . . .	„ 58,5°,	„ 63,5.
Die Mischung hatte	„ 52,3°,	„ 92,4.

Der Erstarrungspunkt der Mischung lag also höher, die Verseifungszahl niedriger als bei einem normalen Extrakt.

Die an verschiedenen flüssigen Extrakten festgestellten Zahlen sind folgende:

	S. Z.	E. Z.	V. Z.	E. Z. nach Actlg.
Jasmin liquide absolue aus Ess. concr. .	11,2	120,4	—	—
„ „ „ „ Enfleurage .	112	95,2	—	164,3
„ „ „ Châssis [2]) . . .	25,2	134,4	—	
„ „ superabsol. (100 %) . . .	33,6	252	—	—
„ „ Solvessence	—	—	117,6	—
„ Hyperessence	44,8	238	—	—

Von G. Rovesti[3]) untersuchte italienische konkrete Jasminöle hatten die Konstanten: $\alpha +0,5$ bis $+2,8°$, n 1,4807 bis 1,525,

[1]) H. Walbaum u. A. Rosenthal, Prüfung der Blütenextrakte. Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 187 bis 202.

[2]) Jasmin Châssis ist ein Produkt, das man aus Blüten erhält, die bereits durch das Enfleurageverfahren hindurchgegangen sind. Diesen Blüten werden die noch in ihnen zurückgebliebenen Riechstoffe durch Extraktion mit Petroläther entzogen. Das Extrakt wird dann durch Behandlung mit Alkohol möglichst von Fettresten befreit.

[3]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **10** (1928), 171.

löslich in 95 %igem Alkohol, S. Z. 1,2 bis 5, Ester (als Benzylacetat berechnet) 41 bis 65 %, Indol 0,3 bis 0,7 %, Anthranilsäure-methylester 0,2 bis 0,8 %. Ein aus Sizilien stammendes absolutes Jasminöl verhielt sich wie folgt: d_{15° 0,9830, $\alpha +2,5^\circ$, Ester (als Benzylacetat berechnet) 28,8 %.

An dieser Stelle seien die Begriffsbestimmungen der konkreten und flüssigen Blüten-Riechstoff-Extrakte und die für sie ausgearbeiteten Prüfungsweisen aus der erwähnten Abhandlung von H. Walbaum und A. Rosenthal auszugsweise wiedergegeben.

Die im Handel befindlichen Blütenextrakte sind teils mehr oder weniger feste, teils flüssige Substanzen von grünlicher, bräunlicher bis dunkelbrauner Farbe.

1. Konkrete Extrakte (Essences concrètes) sind die durch Extraktion mit Petroläther gewonnenen Blütenextrakte, die nach Entfernung des Extraktionsmittels als weiche Massen zurückbleiben und außer dem ätherischen Blütenöl beträchtliche Mengen der in den Blüten vorkommenden Wachse, Paraffine und Harze enthalten.

2. Flüssige Extrakte sind die im Handel mit verschiedenen Namen wie Essences absolues, Hyperessences, Solvessences liquides usw. bezeichneten, aus den Essences concrètes hergestellten wachsärmeren Blütenöle oder solche, die aus den Blütenpomaden durch Auswaschen mit Alkohol und nachfolgende Entfernung des Alkohols als flüssige, aber nicht ganz fettfreie Blütenöle gewonnen werden.

I. GERUCHSPRÜFUNG.

Um diese Produkte auf den Geruch zu prüfen, kann man folgendermaßen verfahren[1]):

Man löst 1 g des konkreten Blütenextraktes in 50 ccm reinem 96 %igem Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler auf, kühlt die Lösung auf 15° ab und filtriert[2]).

Zur Prüfung der Lösung läßt man dann 0,05 oder 0,1 ccm auf einem Streifen etwas steifen Filtrierpapiers von 5 cm Breite und 12 cm Länge verdunsten, indem man darauf achtet, daß der nach der Benetzung sich ausbreitende Fleck nicht die Grenzen des Streifens erreicht. Man vergleicht durch wiederholtes Anriechen den Geruch des zu untersuchenden Produkts mit einem zuvor ebenso hergestellten Muster einwandfreier Qualität. Es läßt sich auf diese Weise der Geruch der Qualität nach sehr gut, der Quantität

[1]) H. Walbaum, Die natürlichen Blütenöle und ihre Gewinnung. Werkvortrag vom 27. Juni 1927. Schimmel & Co. A.-G., Miltitz. — A. Rosenthal, Die Geruchsprüfung. Der Parfumeur 2 (1928), 33.

[2]) Bei Rosenextrakt ist es besser, die Lösung nur auf 20° abzukühlen.

(Geruchsstärke) nach natürlich weniger genau beurteilen. Um sicher zu gehen, kann man das Experiment beliebig oft wiederholen unter Berücksichtigung der Zeitdauer der einzelnen Verflüchtigungspausen.

Ebenso prüft man die flüssigen Extrakte. In diesem Falle werden 0,5 g des Öls in 50 ccm Alkohol gelöst.

II. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE PRÜFUNG.

1. Konkrete Extrakte. Von den physikalischen und chemischen Prüfungsmethoden sind zunächst nur die Bestimmungen des Erstarrungspunktes und der Verseifungszahlen angewendet worden, weil diese am wenigsten Material erfordern. Die Konstanten d_{15°, α_D und n_D kommen bei der Beschaffenheit des Materials nicht in Frage.

2. Flüssige Extrakte. Da die flüssigen Extrakte meist sehr dunkel und oft nicht ganz klar sind, so kommt die Bestimmung von α_D und n_D nicht in Betracht. Dagegen können in besonderen Fällen das spezifische Gewicht und die Löslichkeit in verdünntem Alkohol in Frage kommen. Die Verseifungszahl ist auch hier ein wichtiges Kriterium.

Nachweis von Phthalsäure-diäthylester.

Da der Phthalsäure-diäthylester heutzutage als Verdünnungsmittel sehr beliebt ist, kann es nicht wundernehmen, wenn man ihm auch in den flüssigen Extrakten begegnet.

Ein quantitatives Bestimmungsverfahren für Phthalsäure-diäthylester, das im Laboratorium von Schimmel & Co. schon seit drei Jahren angewendet worden ist, eignet sich vorzüglich zum Nachweis dieses Esters in Blütenölen. Es beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumphthalats in Alkohol[1]). Der Niederschlag von Kaliumphthalat, der sich beim Verseifen eines Phthalsäureester enthaltenden Öls mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge bildet, wird nach dem Abkühlen abgesaugt, eine Stunde bei 110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des gefundenen Kaliumphthalats gibt, mit 0,917 multipliziert, das Gewicht des in der untersuchten Ölmenge vorhandenen Phthalsäure-diäthylesters an.

III. PRÜFUNG DER EXTRAKTE MIT DEM RÜCKFLUSSDESTILLATOR.

Die bisher genannten Prüfungsmittel geben, so brauchbar sie für die Beurteilung der Extrakte sein mögen, doch keinen Aufschluß über den Gehalt an Blütenriechstoffen in den verschiedenen Produkten, die ja alle mehr oder weniger noch für den Geruch unwesentliche Stoffe wie Wachse, Paraffine, Harze und, wenn aus Pomaden hergestellt, Fette enthalten.

Um die Blütenriechstoffe so vollkommen wie möglich aus den Extrakten zu gewinnen, hat man schon lange das Destillationsverfahren mit Wasserdampf

---

[1]) Eine auf derselben Wahrnehmung fußende quantitative Bestimmung von Phthalsäureester ist von J. A. Handy und L. F. Hoyt angegeben. Journ. Americ. pharm. Assoc. **15** (1926), 454; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 169.

angewendet, wobei das Destillationswasser nach Zusatz von Kochsalz sorgfältig ausgeäthert und der Äther im Vakuum von dem mit Wasserdampf überdestillierten Blütenöl getrennt wird[1]). Dem Bestreben, dieses Verfahren zu einem im Laboratorium leicht ausführbaren und für quantitative Bestimmungen geeigneten Hilfsmittel auszugestalten, kam eine amerikanische Veröffentlichung[2]) entgegen, in der ein Apparat zur Bestimmung des Ölgehaltes der Drogen angegeben wird.

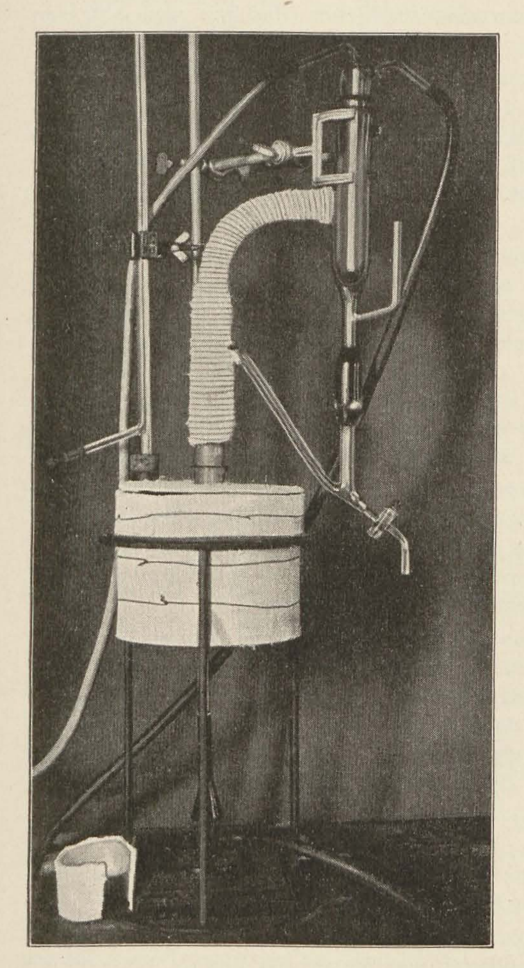


Fig. 35.
Apparat zur Prüfung der Blütenextrakte mit dem Rückflußdestillator.

In dem dort beschriebenen Apparat wird unter Anwendung des ja auch im Betriebe üblichen Rückflußprinzips das aus dem Untersuchungsmaterial mit Wasserdampf ausdestillierte Öl in einer graduierten Vorlage gesammelt und gemessen.

Da das Messen der ausdestillierten Ölmenge nicht genau genug ist, wurde dem Apparat die aus der Abbildung ersichtliche Form gegeben.

Der aus Glas hergestellte Apparat besteht aus drei Teilen.

Der zur Aufnahme des Untersuchungsmaterials dienende Rundkolben (Inhalt 225 ccm) ist durch einen Schliff mit einer 25 cm hohen Kolonne verbunden. In der Kolonne liegen auf einem unten eingesetzten weitmaschigen Drahtnetz einige Glaskugeln, die Überschäumen oder Spritzen verhindern sollen.

Die Kolonne mündet in ein zylindrisches Rohr, in das ein eingeschliffener Kühler hineinragt. Unterhalb des Kühlers verengt sich das Rohr und erweitert

---

[1]) H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **68** (1903), 236; H. v. Soden, Journ. f. prakt. Chem. II. **69** (1904), 261; **110** (1925), 273; W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, Journ. f. prakt. Chem. II. **113** (1926), 357.

[2]) J. F. Clevenger, Apparatus for volatile oil determination. Americ. Perfumer **23** (1928), 467.

sich sodann wieder zu einer etwa 25 ccm großen Vorlage, die zur Aufnahme des abdestillierten Öls dient. Das Destillationswasser fließt, wie aus der Abbildung ohne weiteres verständlich, in die Kolonne zurück.

Ein seitlich unterhalb des Kühlraums angeschmolzenes Entlüftungsrohr dient zum Druckausgleich und ein eingeschliffener Glashahn zum Ablassen des Destillats.

In den Kolben werden genau 10 g konkretes oder 5 g flüssiges Extrakt abgewogen und außerdem etwa 10 g Kochsalz. Nachdem die Kolonne aufgesetzt ist, gießt man 100 ccm Wasser durch die Vorlage in den Destillierapparat. Das im Rückflußrohr zurückbleibende Wasser wird mit 20 ccm reinem, alkoholfreiem Äther überschichtet. Nach dem Einsetzen des Kühlers ist der Apparat zur Destillation fertig.

Es zeigte sich bei den ersten Versuchen, daß die Regulierung der als Heizquelle dienenden Gasflamme sehr umständlich und ungenau ist. Da aber die Methode nur bei gleichmäßigem Destillieren befriedigende Resultate geben kann, mußte zunächst dieser Übelstand beseitigt werden. Dies gelang vollkommen durch die Anwendung eines zweckmäßigen Luftbades. Das aus Eisenblech hergestellte Luftbad ist ein ungefähr halbkugelförmiges, doppelwandiges Gefäß, in dem der auf einem kleinen Untersatz ruhende Destillierkolben so viel Platz hat, daß er die Wand des Luftbades nicht berührt.

In den das Luftbad umschließenden Raum wird als Heizflüssigkeit Tetralin gegossen. Dieser ringsum abgeschlossene Heizraum hat eine Öffnung, in die ein als Rückflußkühler dienendes Rohr eingesetzt ist. Das Rohr hat einen abwärts gerichteten Ansatz, damit die beim Anheizen des Tetralins zuerst auftretenden Wassertropfen abdestilliert werden können.

Durch das mit einer Flamme im Sieden erhaltene Tetralin wird die Temperatur des mit einem Deckel verschließbaren Luftbades konstant auf 182° erhalten. Nach dem Einsetzen des Apparates in das Luftbad beginnt die Temperatur zu sinken, aber da immer eine gleichbleibende Wärmezufuhr stattfindet, verläuft die alsbald eintretende Destillation so gleichmäßig, daß das Destillat in fast gleichen Zeitintervallen in die Vorlage tropft. Das Öl sammelt sich in dem Äther, während das Wasser in den Kolben zurückfließt.

Die einmal in Gang gesetzte Destillation bedarf nur gelegentlicher Aufsicht, da Kolonne und Luftbad durch Asbesthüllen genügend gegen Temperaturschwankungen geschützt sind.

Nach fünfstündigem Destillieren werden aus der Vorlage Wasser und Äther in einen Scheidetrichter abgelassen und Kühler und Vorlage mit Äther abgespült.

Von der ätherischen Lösung des Destillats wird in einem tarierten Rundkolben der Äther zum größeren Teil abdestilliert und der Rest schließlich durch halbstündiges Evakuieren auf etwa 6 mm bei Zimmertemperatur entfernt.

Aus der Menge des Rückstandes berechnet sich der Prozentgehalt des aus dem untersuchten Extrakt erhaltenen Öls.

Beispiele von Untersuchungen, die mit dem Apparat ausgeführt wurden.

Bezeichnung der Blütenextrakte: (10 g Essence concrète, 5 g Essence liquide oder wachsarm; Destillationsdauer: 5 Stunden.)	Konstanten der Extrakte:				Konstanten des Destillats:		
	Erstp.	S. Z.	E. Z.	V. Z.	Öl-gehalt %	S. Z.	E. Z.
Ess. concr. Jasmin	50,3°	—	—	100,8	15,4	2,7	196,4
Kontrollbestimmung .	50,3°	—	—	100,8	15,3	—	—
Ess. concr. Jasmin M. . . .	50°	—	106	—	14	1,4	208
„ „ „ Ch. . . .	50,5°	—	98	—	13,5	2,4	213,5
„ „ „ Ch. mit 20 % Blüten-Wachs	52,3°	—	92,4	—	10,4	2,4	197,9
Ess. liqu. absol. Jasmin F aus Extrakt	—	11,2	120,4	—	32,0	2,8	193,2
„ „ „ „ Enfleur. F	—	112	95,2	—	14,4	7,8	276,1
„ „ „ Châssis F . .	—	25,2	134,4	—	27,2	5,6	207,2
Jasmin wachsarm aus Extrakt	—	8,4	123,2	—	29,0	3,7	199

Zusammensetzung. Die erste über die Zusammensetzung des Jasminöls veröffentlichte Arbeit rührt von A. Verley[1]) her, der gefunden haben wollte, daß das riechende Prinzip der Blüten, das „Jasmal“, das Methylenacetal des Phenylglycols sei[2]). Wie A. Hesse und F. Müller[3]) nachweisen konnten, ist diese Verbindung[4]) kein Bestandteil des Jasminöls. Sie fanden vielmehr bei ihren Untersuchungen darin große Mengen Benzylacetat[5]), ferner Benzylalkohol (Benzaldehyd; Benzoesäure, Smp. 121,5°), Linalool (wahrscheinlich rechtsdrehendes) und Linalylacetat.

[1]) Compt. rend. **128** (1899), 314; Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 226.

[2]) „Jasmal“ und Benzylacetat haben dieselbe Bruttoformel $C_9H_{10}O_2$.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Auch Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 27) haben bei ihrer im Jahre 1895 ausgeführten Untersuchung des Jasminöls sowohl Benzylacetat und Benzylalkohol wie Linalylacetat, aber keinen Körper von den Eigenschaften des Jasmals aufgefunden.

[5]) H. und E. Erdmann haben in einer Patentanmeldung E. 5958 (D. R. P. 122290) als Beispiel für ein künstliches Jasminöl ein Gemisch von Benzylalkohol, Benzylacetat, Linalool und Anthranilsäuremethylester genannt, ohne weitere Angabe, ob sie diese Körper als Bestandteile des echten Jasminöls gefunden haben. Darauf gründeten sie (Berl. Berichte **34** [1901], 2281) eine Prioritätsreklamation, die Hesse (Berl. Berichte **34** [1901], 2916) neben andern Einwänden gegen seine Arbeiten und die daraus gezogenen Schlüsse zurückweist. Vgl. weiter: E. Erdmann, Berl. Berichte **35** (1902), 27.

A. Hesse hat dann später noch andre, für den Geruch sehr wichtige Körper isoliert, und zwar Indol (Smp. 52°; Picrat), Anthranilsäuremethylester (Anthranilsäure, Smp. 144 bis 145°) und Jasmon, ein Keton der Formel $C_{11}H_{16}O$. Dieses stellt ein hellgelbes, beim Aufbewahren dunkel werdendes, nach Jasmin riechendes Öl dar vom spezifischen Gewicht 0,945 und dem Siedepunkt 257 bis 258° bei 775 mm. Es wird gekennzeichnet durch ein in feinen Nadeln kristallisierendes Oxim vom Smp. 45°. Jasmonsemicarbazon schmilzt bei 201 bis 204°.

Nach F. Elze[1]) erhält man bei der Isolierung von Jasmon als Semicarbazon beinahe zu gleichen Teilen zwei verschieden schmelzende Semicarbazone (Smp. 201 bis 202° und 195°), die nach der Zersetzung ein und dasselbe Keton liefern. Elze konnte ferner nachweisen, daß im Jasmonmolekül mindestens 2 Doppelbindungen, eine im Kern und eine in der Seitenkette, vorhanden sind.

Die quantitative Zusammensetzung des durch Enfleurage gewonnenen Jaminöls ist nach Hesse folgende:

65 %	Benzylacetat	2,5 %	Indol
7,5 %	Linalylacetat	0,5 %	Anthranilsäure-methylester
6 %	Benzylalkohol		
15,5 %	Linalool	3 %	Jasmon.

Das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester und Indol ist nicht bei allen Produkten beobachtet worden. So enthielten manche durch Extraktion mit Petroläther gewonnene Jasminöle Anthranilsäuremethylester, andre wieder nicht.

A. Hesse[2]) hatte vor Jahren gefunden, daß in dem durch Enfleurage gewonnenen Jasminblütenöl 2,5 % Indol enthalten waren, während er in den Jasminblütenextrakten und in den daraus destillierten Ölen im besten Falle nur minimale Mengen Indol nachweisen konnte. Auf Grund dieser Untersuchungen hatte Hesse die Hypothese aufgestellt, daß Indol nicht primär in der Jasminblüte enthalten, sondern entweder ein Zersetzungsprodukt des Pflanzeneiweißes oder nur ein Bestandteil des von den Blüten ausgeatmeten Riechstoffes sei. Später hat er nach

[1]) Riechstoffindustrie **1926**, 181.
[2]) Berl. Berichte **34** (1901), 2929.

einer ihm von von Soden[1]) mitgeteilten Beobachtung, „daß auch ein durch Extraktion der Jasminblüte mit Petroläther und nachfolgende Destillation des erhaltenen Extrakts mit Dampf hergestelltes ätherisches Jasminblütenextraktöl reichliche Mengen Indol enthält", dann eigene Extraktionsversuche in Grasse (1902) mit frischen Jasminblüten angestellt und das Vorkommen von Indol im ätherischen Jasminextraktöl bestätigen können[2]).

Um nun die Frage endgültig zu entscheiden, ob Indol primär in der Jasminblüte vorkommt oder nicht, stellte neuerdings R. Cerighelli[3]) einige Versuche an, die folgendes Ergebnis hatten: Die Jasminblüten enthielten am Abend, nachdem sie sich geschlossen hatten, kein Indol. Hingegen waren am folgenden Morgen 0,005 % Indol in den Blüten (bezogen auf frische Blüten) nachzuweisen. Im Laufe des Tages nahm der Indolgehalt der Blüten allmählich wieder bis zum völligen Verschwinden ab. Diese Erscheinung hing bis zu einem gewissen Grade mit dem Wechsel von Licht und Dunkelheit zusammen. In den tagsüber in einem geschlossenen Raum aufbewahrten isolierten Blüten blieb der Indolgehalt konstant. Bei abgeschnittenen Blüten, die fünf Stunden an der Luft aufbewahrt wurden, verminderte sich der Indolgehalt auf 0,0009 bis 0,0015 %. — Beim Aufblühen der Jasminknospen entwickelte sich gleichzeitig mit dem Riechstoff Indol. Isolierte Jasminblüten produzierten im Laufe von 24 Stunden 0,014 bis 0,019 % Indol, daß heißt, 3 bis 4 mal soviel als sie am Anfang des Aufblühens enthielten.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse zog Cerighelli folgende Schlußfolgerungen:

1. Indol ist ein normaler Bestandteil der Blüte des spanischen Jasmins. In der Knospe findet sich das Indol, vielleicht in einer komplexen, nicht nachweisbaren Form. Sobald sich die Blüte öffnet, wird das Indol frei und kann sich in der Atmosphäre verbreiten. In der Nacht sammelt sich das Indol in den Geweben der Blüte und verschwindet hier auf eine bis jetzt unbekannte Weise, um mit dem Tageslicht wieder zum Vorschein zu kommen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **69** (1904), 268.
[2]) Berl. Berichte **37** (1904), 1458.
[3]) Compt. rend. **179** (1924), 1193.

2. Indol entwickelt sich fortwährend in der isolierten Blüte. In abgeschlossener Atmosphäre sammelt sich das Indol dann bis zu einer bestimmten Menge (nicht über 0,005 bis 0,006 %) in der Blüte an.

3. Bei dem Enfleurage-Verfahren wird mehr Indol als bei den Methoden der Extraktion und der Destillation erhalten.

Cerighelli bestimmte den Indolgehalt der Blüten nach dem Verfahren von Denigès[1]) (mit Vanillin in alkoholischer Lösung und Salzsäure). Genauere Angaben über die Art und Weise seiner Versuche will der Autor in einer späteren Veröffentlichung geben.

Zwei weitere Bestandteile des Jasminblütenöls sind nach F. Elze[2]) p-Kresol und Geraniol. Das p-Kresol wurde mittels 2%iger Natronlauge aus dem Öl isoliert und durch die Darstellung des p-Kresylmethyläthers (Sdp. 175° bei 748,5 mm; $d_{15°}$ 0,964), der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anissäure (Smp. 180°) lieferte, charakterisiert. In dem von p-Kresol befreiten Öl wies Elze Geraniol nach, das er aus den von 75 bis 102° (3 mm) siedenden Anteilen nach vorheriger Behandlung mit Phthalsäureanhydrid mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung isolierte: Sdp. 129 bis 130° (25 mm), $d_{15°}$ 0,883, $\alpha_D \pm 0$, Smp. des Diphenylurethans 82°. Das Geraniol ist in dem Öl im freien Zustand vorhanden.

Das nach dem Auswaschen des ätherischen Öls aus der Jasminpomade zurückbleibende Wachs haben L. G. Radcliffe und J. Allan[3]) untersucht und folgende Konstanten gefunden: Erstp. 56 bis 57°, V. Z. 65,8 (da das Wachs sich schwer verseifen ließ, mußte in amylalkoholischer Lösung gearbeitet werden), Jodzahl nach Wijs 52 bis 53. Einzelne Bestandteile wurden in dem Wachs nicht nachgewiesen.

1042. Öl von Jasminum odoratissimum L.

Aus frischen Wachs- oder Shuei-Blüten (*Jasminum odoratissimum* L.), die auf Formosa kultiviert und zum Parfümieren von Tee verwendet werden, haben R. Tsuchihashi und S. Tasaki[4])

[1]) Précis de Chimie analytique, Paris 1920.

[2]) Chem.-Ztg. 34 (1910), 912.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. 28 (1909), 227.

[4]) J. Chem. Ind., Tokyo 21 (1918), 1117; Journ. Soc. chem. Industry 38 (1919), A. 117.

durch Extraktion mit Petroläther 0,277 % eines konkreten Öls erhalten, das durch Mazeration mit Alkohol 0,116 % ätherisches Öl und 0,166 % Blütenwachs lieferte. Die Anwendung des Enfleurageverfahrens führte bei diesen Blüten zu keinem Erfolg. Das Öl bildete eine rötlichbraune Flüssigkeit; $d_{15°}$ 0,9309; $\alpha_{D15°}$ + 5,64°; $n_{D15°}$ 1,4845; S. Z. 5,85; V. Z. 92,25; V. Z. nach Actlg. 186,20. Das Öl siedete von 60 bis 200°[1]). Von Bestandteilen wurden ermittelt: 6 % Linalool, 6 % d-Linalylacetat, 1,6 % Benzylalkohol, 6 % Benzylacetat, 10 % Indol und Methylanthranilat[2]). In den höher siedenden Anteilen des Öls war ein Diterpen oder Sesquiterpenalkohol enthalten, der die Hauptmenge (57 %) des Öls bildete. Jasmon war in diesem Öl nicht anwesend.

Familie: LOGANIACEAE.

1043. Öl von Gelsemium sempervirens.

Aus dem trocknen Rhizom nebst Wurzeln von *Gelsemium sempervirens* Ait. erhielt C. W. Moore[3]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,02 % eines hellgelben ätherischen Öls.

Familie: GENTIANACEAE.

1044. Bitterkleeöl.

Aus dem trocknen Kraut von *Menyanthes trifoliata* L., dem Bitter- oder Fieberklee, erhielt H. Haensel[4]) 0,0677 % eines festen Öls vom Smp. 37,5°.

Familie: APOCYNACEAE.

1045. Plumieraöl.

Aus den Blüten von *Plumiera acutifolia* Poir., einem auf den Philippinen vielfach auf Friedhöfen angepflanzten Baum[5]), dessen Blüten schwach,

---

[1]) Die Angabe des Druckes fehlt.

[2]) Über den Nachweis dieser Stoffe wird nichts mitgeteilt.

[3]) Journ. chem. Soc. **97** (1910), 2225.

[4]) Apotheker-Ztg. **16** (1901), 281.

[5]) Eine farbige Abbildung der Blüte findet sich in den Berichten von Roure-Bertrand Fils April **1909**, 33. Dort wird darauf hingewiesen, daß die sehr verbreitete Bezeichnung *Plumeria* oder *Plumieria* unzutreffend ist.

aber deutlich nach Frangipani riechen, versuchte R. F. Bacon[1]) durch Destillation von 40 kg Material vergeblich ein Öl oder auch nur ein Blütenwasser zu erhalten. Besondere Versuche zeigten, daß der Duftstoff schon durch Erwärmen auf 40° zerstört wird. Extraktion mit niedrigsiedendem Petroläther und Destillation des letzteren im Vakuum lieferten ein gummiartiges Extrakt von angenehmem Geruch; bessere Ergebnisse wurden bei der Mazeration mit Paraffinöl erzielt.

1046. Öl von Apocynum androsaemifolium.

Das Rhizom des in Nordamerika wachsenden *Apocynum androsaemifolium* L. ist von C. W. Moore[2]) untersucht worden. Aus dem alkoholischen Extrakt konnte durch Destillation mit Wasserdampf eine kleine Menge (3 g aus 19 kg Rhizom = 0,016 %) ätherischen Öls von blaßgelber Farbe und starkem, anhaftendem Geruch isoliert werden. $d_{12^\circ}^{12^\circ}$ 0,948; Sdp. 130 bis 250°; $\alpha_D + 0°50'$. Das Öl gab eine starke Furfurolreaktion. Weiter konnte im Destillat Acetovanillon, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (Smp. 112 bis 114°), nachgewiesen werden. Dieser Körper wurde in größerer Menge aus dem nicht flüchtigen Teile des alkoholischen Extrakts des Rhizoms erhalten, und zwar zum Teil auch als Acetovanillonglucosid, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3OCH_3 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + 2H_2O$, ein neues Glucosid, das Moore „Androsin" nennt. Es ist leicht löslich in heißem, verdünntem Alkohol. Da es durch Emulsin hydrolysiert wird, ist es ein β-Glucosid.

1047. Oleanderblätteröl.

Bei der Destillation von Oleanderblättern von *Nerium Oleander* L. sind 0,025 % eines dunkelfarbigen, bei gewöhnlicher Temperatur teilweise festen, schwach rechtsdrehenden Öls von stark gewürzhaftem Geruch und Geschmack erhalten worden[3]).

Familie: ASCLEPIADACEAE.

1048. Condurangorindenöl.

In einer ausführlichen Arbeit über die Chemie der Condurangorinde von *Marsdenia condurango* Reichenbach fil. beschreibt K. Kubler[4]) auch das durch Destillation des ätherischen Extrakts

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A. 131.

[2]) Journ. chem. Soc. 95 (1909), 734.

[3]) H. Haensel, Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901), 989.

[4]) Arch. der Pharm. 246 (1908), 658.

mit Wassserdampf in einer Ausbeute von 0,3 % erhaltene ätherische Öl, das gelb gefärbt und von intensivem, nicht unangenehm aromatischem, etwas stechendem Geruch war. Sdp. 140° (?); $d_{18°}$ 0,9741; $[\alpha]_D + 6{,}724°$. Durch Behandeln mit 3 %iger Natronlauge konnten etwa 30 % eines neutralen, rein und angenehm aromatisch riechenden Anteils (Sdp. 225°; d 0,927; $[\alpha]_D + 19{,}56°$) und ein saurer Anteil isoliert werden, der kristallinisch erstarrte und aus einem Gemenge von Fettsäuren bestand.

1049. Chlorocodonwurzelöl.

E. Goulding und R. G. Pelly[1]) haben eine dem Imperial Institute in London aus Uganda übersandte Wurzel einer *Chlorocodon*-Art (wahrscheinlich *C. Whiteii* Hooker f.) untersucht. Die von den Eingeborenen „*Murundo*“ genannte Wurzel besaß einen angenehmen, an Vanillin und Piperonal erinnernden Geruch. Bei der Destillation mit Wasserdampf lieferte sie 0,5 % einer kristallisierten Verbindung $C_7H_5O_2OCH_3$, die den riechenden Bestandteil der Wurzel ausmachte und sich als ein von Vanillin verschiedener Monomethyläther eines Dioxybenzaldehyds erwies. Sie schmolz bei 41 bis 42°, siedete bei 257 bis 258° und war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Das Oxim schmolz bei 138°, das Phenylhydrazon bei 137 bis 138°.

Später konnte P. Friedländer[2]) durch Vergleichung mit dem synthetischen Produkt die Identität des Körpers mit p-Methoxysalicylaldehyd beweisen.

Schimmel & Co.[3]) berichten, daß sie ebenfalls aus Afrika eine Wurzel erhalten haben, die bei der Behandlung mit Wasserdampf 0,34 % Destillat lieferte, das neben kleinen Mengen eines braunen Öls hauptsächlich aus jener oben erwähnten, festen Substanz bestand. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildete sie weiße, glänzende Nadeln vom Smp. 40 bis 42°. Die wäßrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid rotbraun. Das Gesamtdestillat hatte einen sehr aufdringlichen, vielleicht etwas an Rhabarber erinnernden Geruch, während die durch mehrmaliges

[1]) Proceed. chem. Soc. **24** (1908), 62; **27** (1911), 235.

[2]) Monatsh. f. Chem. **30** (1909), 879.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 28.

Umkristallisieren gereinigten Kristalle cumarinartig rochen. Nach diesem Befund lag die Annahme nahe, daß diese Droge gleichfalls eine Chlorocodonwurzel war. Ein anatomischer Vergleich mit der von Goulding und Pelly untersuchten Wurzel, von der Schimmel & Co. ein Muster vom Imperial Institute in London überlassen worden war, bestätigte dann auch diese Vermutung, nur ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die beiden Wurzeln auch derselben Art angehören. Bekannt sind nur zwei Spezies von *Chlorocodon, C. Whiteii* Hook. f. und *C. ecornutum* N. E. Br.; erstere findet sich in Natal und in Südafrika, letztere im Kongogebiet und tropischen Ostafrika.

Wie das Kaiserl. Biologisch-Landwirtschaftliche Institut in Amani der genannten Firma mitteilte[1]), kommt *Chlorocodon Whiteii* Hook. f. in Deutsch-Ostafrika wild vor und wird auch von den dortigen Pflanzern seiner Samenhaare wegen angebaut. Bei einer Probedestillation der frischen Wurzeln wildwachsender Pflanzen mit Wasserdampf waren in Amani Kristalle erhalten worden, die mit dem Schimmelschen Präparat verglichen wurden. Es ergab sich, daß sie damit übereinstimmten. Das rosafarbene Rohprodukt schmolz bei etwa 35° und bildete nach dem Umkristallisieren aus Wasser weiße Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bei 43 bis 45° schmolzen. Ein Gemisch beider Produkte zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

1050. Öl von Decalepis Hamiltonii.

Die in Maisur als Gewürz verwendeten frischen Wurzeln von *Decalepis Hamiltonii* Wight., einer hauptsächlich in den Wäldern von Maisur wachsenden Asclepiadacee, unterwarfen M. G. S. Rao und M. S. Iyengar[2]) der Dampfdestillation und gewannen dabei 0,1 bis 0,2 % (aus nassen Wurzeln) und 0,3 bis 0,5 % (aus dem harten innern Kernholze) p-Methoxysalicylaldehyd[3]). Das durch nochmalige Destillation mit Tierkohle gereinigte Produkt hatte den Schmelzpunkt 41° und wurde durch die Elementaranalyse ($C_8H_8O_3$), durch die Methoxylbestimmung

---

[1]) Ebenda April 1912, 38.

[2]) Perfum. Record 14 (1923), 300.

[3]) In der Originalarbeit ist die Rede von 4-Methoxyresorcylaldehyd. Aus den weiteren Angaben geht jedoch hervor, daß 4-Methylresorcylaldehyd = 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd = p-Methoxysalicylaldehyd gemeint ist.

und durch die Überführung in folgende Verbindungen identifiziert: Oxim, Smp. 137 bis 138°, 2,4-Dioxybenzoesäure, Smp. 204 bis 205°, 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure, Smp. 154 bis 155°.

Bezugnehmend auf diese Veröffentlichung von Rao und Iyengar teilen E. Goulding und R. Pelly[1]) zur Berichtigung mit, daß sie seinerzeit[2]) die Konstitution des in Chlorocodonwurzelöl von ihnen gefundenen p-Methoxysalicylaldehyds auf Grund seiner Überführung in β-Resorcylsäure und in Resorcin mit Hilfe der Kalischmelze bewiesen hätten.

Ferner gibt S. G. Sastry[3]) bekannt, daß er die Wurzeln von *Decalepis Hamiltonii* in größeren Mengen der Destillation unterwarf und dabei ebenfalls p-Methoxysalicylaldehyd aus dem Öl isolierte. Die Richtigkeit seines Befundes wurde auch von C. T. Bennett bestätigt.

1051. Kawarwurzelöl.

Die von einer unbekannten Gattung der Familie der *Asclepiadaceae* abstammende Kawarwurzel gab bei der Destillation des ätherischen Extrakts eine gute Ausbeute an einem nicht näher untersuchten Öl[4]).

Familie: CONVOLVULACEAE.

1052. Rosenholzöl.

Oleum Ligni Rhodii. — Essence de Bois de Rose[5]) ou de Rhodes. — Oil of Rhodium.

Als Material für die Darstellung des Rosenholzöls wird allgemein das sogenannte Rosenholz[6]), d. h. das Holz der Wurzeln der auf den kanarischen Inseln wachsenden Sträucher *Convolvulus scoparius* L. und *Convolvulus floridus* L. angegeben.

In einem früheren Artikel von E. Holmes[7]) über die botanische Herkunft des Rosenholzes war als wahrscheinliche Stammpflanze dieser Droge

[1]) Perfum. Record **14** (1923), 370.

[2]) Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 225.

[3]) Perfum. Record **14** (1923), 376.

[4]) Böhm u. Kubler, Arch. der Pharm. **246** (1908), 663.

[5]) Das von den Franzosen mit Bois de rose femelle oder mâle bezeichnete Holz ist Cayenne- oder Guayana-Linaloeholz.

[6]) Vgl. die Untersuchungen von R. Müller über die Stammpflanzen des Rosenholzes. Pharm. Post **1903**, 566; Pharm. Zentralh. **45** (1904), 41.

[7]) Perfum. Record **2** (1911), 29; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 100.

Genista canariensis oder *virgata* genannt worden. Später hat Holmes[1]) mit Dr. G. K. Perez in Teneriffa korrespondiert, nach dessen Ansicht als Stammpflanze des Holzes in erster Linie *Convolvulus scoparius* in Betracht kommt, der von den Bauern gewöhnlich „*Retamon*" oder „*Lena Noel*" genannt wird. *Retamon* ist aber auch die örtliche Bezeichnung für *Genista canariensis.* Daß diese beiden Pflanzen miteinander verwechselt werden, ist leicht verständlich, denn ohne Blüten sehen sie so ähnlich aus, daß sich sogar Botaniker irren. *Convolvulus floridus* wird auf Teneriffa *Guiadil* genannt. Sein Holz riecht viel schwächer als das von *Convolvulus scoparius.* Letzteres wurde früher in derartigen Mengen, wie Perez glaubt, nach Deutschland ausgeführt, daß die Pflanze beinahe ausgerottet ist. *Genista virgata* ist auf Teneriffa außerordentlich selten und scheint nur eine Varietät von einer in Teneriffa sehr häufigen *Genista*-Art zu sein. Perez glaubt nicht, daß das Holz von *Genista virgata* nach Rosen riecht, während er von *Convolvulus scoparius* sagt, daß das Holz einen so starken Rosenduft besitzt, daß ein kleines Stückchen zur Parfümierung von Kleidungsstücken genügt. Von *Convolvulus scoparius* gibt es eine Varietät *virgatus* Choisy, was vielleicht zu der Annahme, daß *Genista virgata* die Stammpflanze des Rosenholzes ist, geführt hat.

Das jetzt im Handel als Rosenholzöl bezeichnete Öl ist meist nichts andres als ein mit Sandelholzöl oder Cedernholzöl vermischtes Rosenöl.

Rosenholzöl ist von J. H. Gladstone[2]) untersucht worden. Von welcher Herkunft dieses Öl war, läßt sich natürlich nicht mehr feststellen. Es war dickflüssig, hatte das spez. Gewicht 0,906 bei 15,5° und das Drehungsvermögen —16° im 250 mm langen Rohr. Zu vier Fünfteln bestand es aus einem bei 249° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (wahrscheinlicher $C_{15}H_{24}$), der nach Sandelholz und Rosen roch.

Unbekannt ist auch die Abstammung eines Rosenholzes, das Schimmel & Co.[3]) im Jahre 1887 destillierten. Das Öl hatte eine schöne, goldgelbe Farbe, roch angenehm rosenartig und erstarrte schon bei +12° zu nadelförmigen Kristallen.

Ein später von derselben Firma zur Destillation verwendetes Rosenholz aus Teneriffa[4]) stimmte leidlich auf die Beschreibungen des Wurzelholzes von *Convolvulus scoparius* L. Der Geruch des Öls entsprach nicht den gehegten Erwartungen. $d_{15°}$ 0,951 bei 15°; $\alpha_D + 1°30'$; V. Z. 0; E. Z. nach Actlg. 151,3. Das Öl löste sich unter geringer Trübung in 10 Teilen 95%igen Alkohols.

---

[1]) Perfum. Record **3** (1912), 224.

[2]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1; Jahresb. f. Chemie **1863**, 546, 549.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1887**, 28.

[4]) Ebenda April **1899**, 41.

1053. Öl von Convolvulus scammonia.

Aus den Wurzeln von *Convolvulus scammonia* L. gewannen F. B. Power und H. Rogerson[1]) durch Destillation des alkoholischen Extraktes mit Wasserdampf eine Spur rötlichgelben, stark riechenden Öls, in dem Furfurol durch die Farbreaktion nachgewiesen wurde.

1054. Jalappenwurzelöl.

Als F. B. Power und H. Rogerson[2]) bei ihrer Untersuchung der Bestandteile der Jalappenwurzel von *Exogonium purga* Benth. (*Ipomoea purga* Hayne) das alkoholische Extrakt der Droge mit Wasserdampf destillierten, erhielten sie 0,0033 % eines hellgelben, beim Stehen bald braun werdenden Öls von unangenehmem, anhaftendem, rauchigem Geruch. $d_{20°}^{20°}$ 0,8868; α_D inaktiv; Siedetemperatur 80 bis 160° (60 mm). Die verdünnte alkoholische Lösung des Öls gab mit Eisenchlorid eine tief bräunlichrote Färbung.

Familie: HYDROPHYLLACEAE.

1055. Öl von Eriodictyon glutinosum.

Die getrockneten Blätter von *Eriodictyon glutinosum* Benth. gaben nach O. Tunmann[3]) bei der Destillation mit Wasserdampf Spuren eines nicht näher untersuchten Öls.

Familie: VERBENACEAE.

1056. Öl von Lantana camara.

Die zu den *Verbenaceae* gehörige *Lantana camara* L., die auch bei uns als Topfpflanze gezogen wird, ist auf Java[4]), Neu-Kaledonien[5]) und den Philippinen[6]) sowie in Britisch-Indien sehr verbreitet. Die Pflanze ist im südlichen Vorderindien zu einer wahren Plage geworden. In der Gegend von Bombay heißt sie *„Ghaneri“* und wird vom Volke auch als „Heliotrop des niederen Landes“ bezeichnet[7]). 1000 kg Blätter gaben 250 g Öl[5]). Nach

[1]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 398.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **32** (1910), 83.
[3]) Pharm. Zentralh. **49** (1908), 159.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 77.
[5]) E. Heckel, Rev. cultures coloniales 8 (1901), 263.
[6]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A. 127.
[7]) Arch. der Pharm. **252** (1914), 1.

R. F. Bacon[1]) scheint die Ausbeute je nach Alter, Jahreszeit u. a. erheblich zu schwanken, da aus je 70 bis 110 kg Material Ausbeuten von 60 und 78 ccm Öl erhalten wurden. Das hellgelbe, im Geruch an Salbei erinnernde Öl hatte $d_{4^\circ}^{30^\circ}$ 0,9132; α_{D30° + 11,5°; n_{D30° 1,4913. 50 g Öl gaben bei der Fraktionierung 22 g vom Sdp. 125 bis 130° (12 mm), n_{D30° 1,4892, und 24 g vom Sdp. 130 bis 140° (41 mm), n_{D30° 1,4970.

Ein aus dem botanischen Garten zu Buitenzorg stammendes Öl hatte andre Eigenschaften[2]): d_{15° 0,952, α_D — 0° 24′.

Ein vom Indian Institute of Science in Bangalore der Firma Schimmel & Co.[3]) übersandtes Muster war aus Blüten gewonnen und stellte eine gelbe Flüssigkeit dar von wenig charakteristischem Geruch. Die sonstigen Eigenschaften des Öls waren: d_{15° 0,9274, α_D + 14° 50′, S. Z. 0,9, E. Z. 24,3. Infolge starken Paraffingehalts gab es selbst mit 95 %igem Alkohol eine nur im Anfang klare Lösung, bei Zusatz von mehr als 0,5 Volumen Lösungsmittel trat starke Paraffinabscheidung ein. Da nur ein kleines Muster zur Verfügung stand, so mußte von einer genaueren Untersuchung, insbesondere von einer Acetylierung, Abstand genommen werden. Sie ist jedoch in dem oben genannten Institut ausgeführt worden. Die dort ermittelten Analysenzahlen waren: d_{26° 0,915, n_{D26° 1,4987, V. Z. 10, E. Z. nach Actlg. 43,65.

Die einzelnen Teile der in Vorderindien gewachsenen Pflanze sind von D. D. Kanga[4]) destilliert worden. Die Eigenschaften der aus den getrockneten und frischen Blüten sowie aus den Blättern gewonnenen Öle waren folgende:

Öl aus:	getrockneten Blüten	frischen Blüten	Blättern
Farbe	gelb	gelb	gelb
Geruch	salbeiähnlich	ebenso	ebenso
Ausbeute	0,07 %	—	0,2 %
Dichte	d_{26° 0,915	—	$d_{21^\circ}^{21^\circ}$ 0,9211
α_D	+ 23,9	—	+ 1,96°
n_{D26°	1,4987	1,5031	n_{D27° 1,48933
V. Z.	10	—	—
V. Z. nach Actlg.	43,6	—	—

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A. 217.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 77.
[3]) Ebenda Oktober **1913**, 65.
[4]) Arch. der Pharm. **252** (1914), 1.

Aus lufttrockenen Blättern, die im November in Travancore gesammelt worden waren, gewannen K. L. Moudgill und P. N. Vridhachalam[1]) durch Dampfdestillation 0,2 % eines grünlichgelben, leicht fluorescierenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{4°}^{30°}$ 0,8842, $[\alpha]_{D30°} + 14,7°$, n 1,4899, S. Z. 1,6, V. Z. 4,6, V. Z. nach Actlg. 23,4, Aldehydgehalt 2,4 %. Die niedrigst siedende Fraktion hatte folgende, mit l-α-Phellandren übereinstimmenden Eigenschaften: Sdp. 173 bis 175° (758 mm), $d_{4°}^{30°}$ 0,8459, $[\alpha]_{D30°} - 18,37°$, $n_{D30°}$ 1,466, Smp. des Nitrosits 104°, α des Nitrosits in alkoholischer Lösung — 39,5°. Ein höher siedender Anteil vom Sdp. 127° (14 mm), $d_{4°}^{30°}$ 0,8961, $\alpha_{D30°} + 16,1°$, gab ein bei 136° schmelzendes Nitrosit und bestand augenscheinlich aus einem Sesquiterpen. In der mittleren Fraktion waren geringe Mengen von Aldehyd und freiem Alkohol enthalten.

1057. Öl von Lantana odorata.

Vom Department of Agriculture in Kingston haben Schimmel & Co.[2]) ein Öl aus den Blättern von *Lantana odorata* L. erhalten, einem in Jamaica und überhaupt in Westindien wildwachsenden Strauch, dessen aromatische Blätter bei Erkältung, Katarrh, schlechter Verdauung u. dgl. als Tee, zu aromatischen Bädern und Gurgelwässern Verwendung finden. Die Ausbeute an Öl betrug 0,16 %, berechnet auf die bei 100° getrockneten Blätter. Die Farbe war citronengelb, der Geruch ysopartig, zugleich etwas an Ambra erinnernd. $d_{15°}$ 0,9149; $\alpha_D - 1° 36'$; $n_{D20°}$ 1,49630; E. Z. 4,7; E. Z. nach Actlg. 51,0; löslich in 6 bis 7 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Das Öl besteht in der Hauptsache aus oberhalb 200° siedenden Bestandteilen.

1058. Verbenaöl.

Herkunft und Gewinnung. Das echte Verbenaöl aus den Blättern der in Spanien, Südfrankreich und Zentralamerika als Zierpflanze kultivierten *Lippia citriodora* H. B. et K. (*Verbena triphylla* L'Hérit., *Aloysia citriodora* Ort.) ist, da sein hoher Preis in keinem Verhältnis zum wirklichen Werte steht, kein regel-

[1]) Perfum. Record **13** (1922), 173.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 147.

mäßiges Handelsprodukt. Es kann in den meisten Fällen durch das viel billigere Lemongrasöl, das deshalb auch den Namen ostindisches Verbenaöl führt, ersetzt werden. Weil wirklich echtes Verbenaöl selten aufzutreiben ist, so sind die Angaben darüber mit einer gewissen Reserve aufzunehmen.

Die Ausbeute an Öl aus frischen Blättern beträgt 0,072[1]) bis 0,195 %[2]). Aus Blättern und Zweigen sind 0,0118[3]) und aus Blättern, Zweigen und Blüten bis 0,65 %[4]) Öl erhalten worden.

Die botanische Herkunft der spanischen Verbenaöle des Handels ist noch umstritten. So ist nach E. H. Holmes und J. C. Umney[5]) *Thymus hiemalis* Lange die Stammpflanze des spanischen Verbenaöls (Thyme Lemon oil). Auch A. Chiris[6]) beschreibt als sogenannte spanische Verbenaöle zwei Öle von *Thymus hiemalis*. Ein drittes Öl, das ebenfalls als charakteristischen Bestandteil Citral enthält und deshalb in Spanien „*Tomillo limonero*" heißt, nämlich das von *Thymus hirtus* Willd., dürfte gelegentlich als Verbenaöl auftreten.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der spanischen Verbenaöle, so findet man, daß einige linksdrehend sind, das sind die, deren Herkunft von *Lippia citriodora* als feststehend gelten kann —, während die Öle von *Th. hiemalis* u. *Th. hirtus* als rechtsdrehend beschrieben worden sind. Allerdings war die Drehung dreier nach Dorronsoro[7]) von *L. citriodora* abstammender Öle rechtsdrehend, doch ist bei den Untersuchungen dieses Autors an spanischen Ölen das Ausgangsmaterial nicht immer botanisch genau gekennzeichnet worden[8]).

Eigenschaften. Da nach den vorhergehenden Erörterungen als sicher angenommen werden kann, daß das echte Verbenaöl den polarisierten Lichtstrahl nach links dreht, sollen an dieser Stelle nur die in der Literatur als linksdrehend beschriebenen

[1]) E. Theulier, Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 1113.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 38.

[3]) La Face, Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 109.

[4]) Rutowski u. Winogradowa, Riechstoffindustrie **3** (1928), 191.

[5]) Perfum. Record **3** (1912), 212.

[6]) Les Parfums de France **1925**, 18.

[7]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29**, (1919).

[8]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 89.

Öle aufgeführt werden, während die rechtsdrehenden später unter *Thymus hiemalis* abgehandelt sind. Wie aus der folgenden Aufstellung ersichtlich, sind die meisten echten, d. h. linksdrehenden Verbenaöle französischen Ursprungs, und nur ein einziges, an dem aber die ausführlichste Untersuchung der Bestandteile vorgenommen wurde, stammte aus Spanien. Dagegen werden wir später bei der Beschreibung des Öls von *Thymus hiemalis* eine größere Anzahl spanischer Öle finden, woraus geschlossen werden muß, daß sich das spanische Verbenaöl größtenteils von der genannten *Thymus*-Art ableitet.

Herkunft	d_{15°	α_D	n_{D20°	Aldehyd- bezw. Citralgehalt
1. Grasse[1]	0,900	—12° 38′	—	35 %
2. ? [2]	0,902	—12,7°	—	28 %
3. Grasse[3]	0,919	—16° 20′	—	20,8 %
4. „ [4]	—	—14° 16′	—	35,4 %
5. „ [5]	—	—	—	65 bis 70 %
6. „ [6]	0,912	—15°	—	37,5 %
7. ? [6]	0,905	—12°	—	26 %
8. ? [6]	0,918	—16°	—	21 %
9. Grasse[7]	0,905	—12° 30′	—	26 %
10. Spanien[8]	0,9239	—5° 25′	1,49047	30 %
11. Australien[9]	0,894	—16°	—	74 %
12. ? [10]	0,881	—6°	—	—
13. Kalabrien[11]	0,8965	—24° 42′	1,4830	28,7 %
14. Kaukasus[12]	0,9025 bis 0,9196	—9,0° bis —19,6°	1,4024 bis 1,4912	20 bis 32 %

Bei Nr. 13 u. 14 wurden gefunden: S. Z. 1,19 bis 12,56, E. Z. 22,49 bis 49,77, E. Z. nach Actlg. 98 bis 206,1.

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, I. Aufl. 1899, S. 774.
[2]) Chemist and Druggist **50** (1897), 218.
[3]) E. Theulier, Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 1113.
[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 38.
[5]) P. Barbier, Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 635.
[6]) W. A. Wrenn, Perfum. Record **1** (1910), 283.
[7]) M. Kerschbaum, Berl. Berichte **33** (1900), 886.
[8]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober **1913**, 103.
[9]) Wahrscheinlich von *Lippia citriodora*. J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. **57** (1896), 257.
[10]) J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1; Jahresb. f. Chem. **1863**, 546 u. 549.
[11]) F. La Face, Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 109.
[12]) B. N. Rutowski u. I. W. Winogradowa, Riechstoffindustrie **3** (1928), 191.

Verbenaöl ist gewöhnlich nicht klar löslich in 70 und 80 %igem Alkohol, von 90 %igem ist meist 1 Vol. erforderlich, doch tritt bei Mehrzusatz manchmal Trübung ein.

Zusammensetzung. Der charakteristischste Bestandteil ist das Citral (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 195 bis 197°)[1]), das nach P. Barbier[2]) und F. Tiemann[3]) sowie M. Kerschbaum[4]) in zwei isomeren Formen in dem Öl enthalten ist.

E. Theulier[5]) fand in einem französischen Öl l-Limonen (Tetrabromid), Geraniol (Chlorcalciumverbindung; Oxydation zu Citral), ein Sesquiterpen und einen wahrscheinlich paraffinartigen Kohlenwasserstoff vom Smp. 62,5°. Nach Barbier[6]) enthält das französische Öl Myrcen.

Ein spanisches, linksdrehendes Öl (Nr. 10 der vorstehenden Tabelle) lag einer von Schimmel & Co. ausgeführten Untersuchung zugrunde[7]), durch die eine ganze Anzahl zum Teil neuer Bestandteile nachgewiesen wurde. 1. Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112 bis 113°). 2. l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°). 3. Citral. 4. Methylheptenon (Semicarbazon, Smp. 134 bis 135°). 5. Verbenon. Der Gehalt des Öls an diesem Keton dürfte kaum 0,5 % betragen haben; es konnte nicht in reinem Zustand isoliert werden, der Schmelzpunkt des Semicarbazons ließ sich nur auf 200 bis 202° bringen. 6. Ein Alkohol von charakteristischem, an Citronellol und Borneol erinnerndem Geruch, der vielleicht identisch ist mit einem im Cypressenöl vorkommenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$[8]). 7. d-Citronellol (Sdp. 224 bis 230°; Silbersalz der Phthalestersäure, Smp. 122 bis 124°). 8. Sesquiterpenverbindungen (40 bis 45 % des Öls), und zwar ein Kohlenwasserstoff, dessen Konstanten (Sdp. 256 bis 264°; $d_{15°}$ 0,9121; α_D — 14°42′; $n_{D20°}$ 1,49431) auf Caryophyllen hindeuteten, und ein Sesquiterpenalkohol (Sdp. 124 bis 126°

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, I. Aufl. 1899, S. 774.
[2]) P. Barbier, Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 635.
[3]) Berl. Berichte **33** (1900), 884.
[4]) M. Kerschbaum, Berl. Berichte **33** (1900), 886.
[5]) Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 1113.
[6]) Ebenda III. 21 (1899), 635.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 103.
[8]) Ebenda April **1913**, 44.

bei 3 bis 4 mm; $d_{15°}$ 0,9717; α_D — 7° 52′; $n_{D20°}$ 1,50101), der mit Phenylisocyanat ein flüssiges Phenylurethan lieferte.

Das Öl, in dem Kerschbaum das von ihm Verbenon genannte, neue Keton $C_{10}H_{14}O$ (Bd. I, S. 559) entdeckte, war ein spanisches, rechtsdrehendes (siehe *Thymus hiemalis*). Das linksdrehende Öl enthielt dieses Keton nicht.

Außer den bereits genannten Verbindungen konnten Rutowski und Winogradowa[1]) noch Isovaleriansäure und Geraniol nachweisen, das sie durch das Diphenylurethan vom Smp. 80 bis 82° kennzeichneten.

Nach Roure-Bertrand Fils[2]) enthalten die Wurzeln 0,014 % ätherisches Öl, die Stengel 0,007 %, die Blütenstände 0,132 %. Das aus den Blütenständen gewonnene Öl hatte α_D — 8° 24′ und bestand zu 29,6 % aus Citral.

Über die Bildung und Verteilung des ätherischen Öls in der Verbenapflanze haben E. Charabot und G. Laloue[3]) eine Arbeit veröffentlicht.

1059. Öl von Lippia urticoides.

Die wohlriechenden Blüten der in Brasilien einheimischen *Lippia urticoides* Steud. geben nach Th. Peckolt[4]) bei der Destillation mit Dampf 0,063 % eines angenehm neroliähnlich riechenden Öls. $d_{23°}$ 0,908. Die alkoholische Lösung fluoresciert bläulich (Anthranilsäuremethylester?).

1060. Öl von Lippia scaberrima.

Die in der Oranjefluß-Kolonie, Südafrika, vorkommende, im Volksmunde „*Beukess Boss*" genannte Pflanze *Lippia scaberrima* Sonder wurde von F. B. Power und F. Tutin[5]) eingehend untersucht, wobei auch das ätherische Öl gewonnen wurde.

---

[1]) B. N. Rutowski u. I. W. Winogradowa, Riechstoffindustrie **3** (1928), 191.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 38.

[3]) Ebenda Oktober **1906**, 10. — Bull. Soc. chim. IV. **1** (1907), 640. — Compt. rend. **144** (1907), 808.

[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 469. — Die Blätter von *Lippia geminata* H. B. et Kth. enthalten 0,123 %, die von *L. microcephala* Cham. 0,006 % Öl. Ebenda 470, 471.

[5]) Arch. der Pharm. **245** (1907), 337; Americ. Journ. Pharm. **79** (1907), 449.

Das alkoholische Extrakt der Pflanze, deren Geruch an Lavendel und Salbei erinnerte, wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt in einer Ausbeute von 0,25 % der getrockneten Pflanze ein gelbbraunes ätherisches Öl, dessen Geruch dem der Pflanze ähnlich und deutlich campherartig war. Sdp. 220 bis 230°; $d_{15°}$ 0,9500; α_D + 7° 36'. Leicht löslich in 50 %igem Alkohol. Mit Eisenchlorid entstand eine hellbraune Färbung. Im Destillationswasser konnten Ameisensäure und Buttersäure in geringer Menge nachgewiesen werden.

1061. Öl von Lippia adoënsis.

Aus dem getrockneten Kraute von *Lippia adoënsis* Hochst., einer auf der Hochebene von Erythraea verbreiteten Verbenacee, die nach G. Volkens[1]) auch in Togo vorkommt, gewann De Benedictis durch Wasserdampfdestillation 0,75 % eines gelblich orangefarbigen (ähnlich wie das Öl von *Mentha velutina* riechenden) Öls, das P. Rovesti[2]) untersuchte: $d_{20°}$ 0,9339, $\alpha_{D20°}$ + 55° 18', $n_{D20°}$ 1,4958, löslich in 2,6 Vol. 75 %igen Alkohols, S. Z. 0,81, E. Z. 5,6, Estergehalt (als Geranylacetat berechnet) 1,96 %, E. Z. nach Actlg. 9,3, freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 1,02 %. Das Öl enthielt etwa 72 Vol. % Carvon (Sulfitmethode nach Burgess), ferner d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 110 bis 111° [?]) und andre, noch nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe.

1062. Öl von Lippia hastulata.

Aus den Blättern von *Lippia hastulata* (Grieseb.) Hieron., einer *rica-rica* genannten und in dem salzreichen Boden der Provinz Jujuy (Argentinien) wachsenden Verbenacee, gewannen E. H. Ducloux und C. Albizzatti[3]) durch Wasserdampfdestillation ein citronengelbes, stark riechendes und etwas bitter schmeckendes ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9133, $[\alpha]_D$ + 53,33°, $n_{D15°}$ 1,4520, Erstp. − 25,3°, V. Z. 13,95. Das Öl

[1]) Notizblatt des kgl. bot. Gartens zu Berlin-Dahlem. Appendix XXII. Nr. 3 vom 30. November 1910, S. 70 ff.

[2]) Annali di Chim. applic. **17** (1927), 558.

[3]) Revista Fac. Ciencias quim., La Plata 4 (1927), 47. Nach Chem. Zentralbl. **1927**, II. 1970.

zeigte bei einer Verdünnung von 0,4 g in 100 ccm Alkohol ein charakteristisches Ultraviolett-Absorptionsspektrum. Verschiedene Farbreaktionen ließen das Vorhandensein von phenolischen Ketonen vermuten. Ferner schienen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{14}$ in größerer Menge vorhanden zu sein. Die Endemannsche Reaktion auf Phenole war positiv[1]).

1063. Öl von Vitex trifolia.

Die Blätter von *Vitex trifolia* L. werden in Indien zu Bädern benutzt und als Heilmittel gegen verschiedene Krankheiten angewandt. Ein ätherisches Öl aus ihnen ist zuerst im botanischen Garten zu Buitenzorg[2]) dargestellt worden. $d_{15°}$ 0,884; α_D −39,75°. Cineol wurde durch die Jodol-Cineolreaktion nachgewiesen. Im Destillationswasser war Methylalkohol enthalten.

Durch Destillation der Blätter und Zweige des in Japan gewachsenen Strauches erhielt Y. Shinosaki[3]) ein braunes, eigenartig riechendes Öl. Drei Proben des Öls hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8908 bis 0,9141, $\alpha_{D20°}$ —39°6′ bis —47°20′, $n_{D20°}$ 1,4707 bis 1,5010, S. Z. 0 bis 1,75, V. Z. 23,38 bis 38,70, V. Z. nach Actlg. 40,14 bis 53,34. Die Hauptbestandteile des Öls waren l-α-Pinen, das kein festes Nitrosochlorid gab, Camphen (Prozentgehalt zusammen mit Pinen 55 %), Terpinylacetat (10 %; Sdp. 84 bis 86° [15 mm]; $d_{15°}$ 0,9629; $n_{D20°}$ 1,4670), ein Diterpenalkohol $C_{20}H_{32}O$ oder $C_{20}H_{34}O$ (20 %, Sdp. 165 bis 167° [4 mm]; $d_{15°}$ 0,9760; $\alpha_{D20°}$ (+ oder —?) 46°39′; $n_{D20°}$ 1,5143; V. Z. nach Actlg. 42,02).

1064. Öl von Vitex agnus-castus.

Die Blätter des im Altertum von den Griechen als Aphrodisiacum benutzten Keuschlamm- oder Abrahamsstrauchs (Mönchspfeffers), *Vitex agnus-castus* L., sind von Schimmel & Co.[4]) destilliert worden. Sie erhielten 0,48 % ätherisches Öl von

[1]) Nähere Angaben fehlen im Referat.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 74. — Verslag 's Lands Plantentuin te Buitenzorg **1895**, 39.

[3]) Journ. chem. Ind. of Japan **24** (1921), 191. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), A. 411.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 125.

brauner Farbe und nicht unangenehmem, ysopartigem Geruch. Die Konstanten des Öls waren folgende: d_{15° 0,9010, α_D — 7° 55′, S. Z. 6,4, E. Z. 18,3, E. Z. nach Actlg. 58,4; löslich in 0,4 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols; es destillierte bei 4 mm Druck zwischen 31 und 120° über. An Bestandteilen wurde mit Sicherheit Cineol nachgewiesen, außerdem scheint es etwas Sabinen und ein Chinon zu enthalten, worauf aus der tiefbraunen Farbe der zwischen 50 und 86° (4 mm) siedenden Fraktion zu schließen ist.

Ein von H. Haensel[1]) hergestelltes Öl (Ausbeute 0,36 %) von den Eigenschaften: d_{20° 0,8993, S. Z. 5, E. Z. 20,8, E. Z. nach Actlg. 56,5, enthielt Palmitinsäure, Pinen, Cineol, ein Sesquiterpen und wahrscheinlich einen leicht zersetzlichen Sesquiterpenalkohol.

Aus den Samen destillierte H. Haensel[2]) 0,47 % eines hellbraunen Öls von einem strengen, gewürzhaften Geruch. d_{15° 0,8960; S. Z. 7,41; E. Z. 24,0; E. Z. nach Actlg. 40,0.

Familie: LABIATAE.

1065. Öl von Teucrium polium.

Aus dem getrockneten Kraute von *Teucrium polium* L., das aus der Nähe von Cagliari auf Sardinien stammte, gewann E. Puxeddu[3]) durch Wasserdestillation über freiem Feuer geringe Mengen eines Öls mit folgenden Konstanten: d_{13° 0,8824, α_{D13° — 32°, n_{D13° 1,4778, löslich in 12 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 2,41, V. Z. 24,82, V. Z. nach Actlg. 56,31, Ester (als Bornylacetat) 7,84 %, freie Alkohole 9,95 %, Gesamtalkohole 16,11 %.

Bei der Destillation von frischem, blühendem Kraut von *Teucrium polium* erzielten Rutowski, Winogradowa und Kondratski[4]) eine Ausbeute von 0,04 %, bei solchem von *T. chamaedrys* L. 0,06 % Öl.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1909**, I. 1477.

[2]) Ebenda **1910**, I. 1612.

[3]) Annali di Chim. applic. **15** (1925), 162, 168.

[4]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut Moskau **1925**, Heft 11, S. 83.

1066. Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini vel Rorismarini. — Essence de Romarin. — Oil of Rosemary.

Herkunft. Der Rosmarinstrauch, *Rosmarinus officinalis* L., ist in den Mittelmeerländern verbreitet.

Auf Grund des im Kew Herbarium vorhandenen Materials unterscheidet W. B. Turrill[1]) folgende Arten der Gattung *Rosmarinus:* 1. *Rosmarinus officinalis* L., mit den Unterarten var. *genuina* Turrill (im ganzen Mittelmeergebiet, in der Schweiz, auf den Kanarischen Inseln, den Azoren und Madeira verbreitet), forma *erectus* Pasq. (Vorkommen wie vorher), forma *humilis* Ten. und forma *albiflorus* Bég. (Vorkommen in Italien und wahrscheinlich auch anderswo), var. *rigidus* Car et Saint Lag. (Vorkommen in Südfrankreich, Italien, Spanien), var. *angustifolius* Guss. (Vorkommen in Südfrankreich, Italien, Corsica), var. *latifolius* Bég. (Südfrankreich, Italien), var. *pubescens* Pamp. (Tripolis), forma *roseus* Pamp. (Tripolis); 2. *Rosmarinus laxiflorus* de Noé (Vorkommen in Algerien und Spanien); 3. *Rosmarinus lavandulaceus* de Noé (Vorkommen in Algerien); 4. *Rosmarinus Tournefortii* de Noé (Vorkommen in Algerien). Nach Hilton-Simpson ist der arabische Name dieser Pflanze *Khlil.*

Die Existenz verschiedener Unterarten des Rosmarinstrauches ist vielleicht ein Grund der wechselnden Drehungsrichtung von Rosmarinöl, wofür, wie unter „Eigenschaften" dargetan ist, verschiedene andere Ursachen, wie jahreszeitliche Einflüsse oder Bodenbeschaffenheit verantwortlich gemacht werden. Es liegt nahe, anzunehmen, daß dabei in erster Linie auch botanische Unterschiede mitsprechen, indem bestimmte Rosmarinvarietäten rechtsdrehende, andre dagegen linksdrehende Öle liefern. Die Frage ist wichtig genug, um einmal von diesem Gesichtspunkt aus studiert zu werden.

Gewinnung. Man unterscheidet im Handel hauptsächlich drei Sorten Rosmarinöl, das italienische, das französische und das spanische.

Das italienische oder richtiger dalmatische Rosmarinöl wird auf den an der dalmatischen Küste gelegenen Inseln Lissa, Lesina (auf serbisch-kroatisch Hvar), Solta und Torcola, auf denen der Rosmarin wild wächst und große Strecken Landes bedeckt, gewonnen[2]). Wenn es notwendig ist, wird

---

[1]) Kew Bull. 1920, 105.

[2]) Vgl. auch C. O. Cech, Dinglers Polytechn. Journal 229 (1878), 466 und Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 69; April 1903, 70.

der Bestand dort durch Anpflanzungen erhalten oder vermehrt.

Das meiste Öl wird auf Lesina hergestellt; in zweiter Linie kommt Lissa in Betracht. Die „Rosmarinwälder“ sind Eigentum der Gemeinden, von denen die Berechtigung zur Ölgewinnung an den Meistbietenden versteigert wird. Die Benutzung der Wälder ist durch gesetzliche Bestimmungen geregelt, und zwar so, daß nur alle 3 Jahre eine vollständige Ausnutzung stattfinden darf; in den beiden folgenden Jahren ist eine teilweise Schonzeit, in der nur wenig Öl destilliert wird. Das Kraut (Zweige und Blätter) wird im Juni geschnitten, also wenn die von Februar bis April dauernde Blüte längst vorüber ist. Nachdem die Zweige 14 Tage bis 4 Wochen lang an der Sonne getrocknet worden sind, werden die Blätter abgestreift oder gedroschen. Der Rosmarinstrauch wächst auf Lesina nur auf der westlichen Hälfte der Insel, östlich von Gelsa kommt er in größeren Mengen nicht vor. Den Mittelpunkt für die Gewinnung des Rosmarinöls und seinen Handel auf dieser Insel bilden die Orte Brusje und Grabje, wo sich die Destillateure zu Genossenschaften zusammengeschlossen haben. Die Leute von Brusje gehen gelegentlich mit ihren Blasen nach Solta, um dort zu destillieren, während die Einwohner von Grabje zu diesem Zweck die Halbinsel Pellegrino (Westspitze von Lesina) und die Insel Torcola aufsuchen. Die ältere Art der Destillation geschieht in Branntweinblasen über freiem Feuer. Diese Blasen haben den Vorzug, daß sie überall dort, wo Rosmarin wächst, aufgestellt werden können, daß also das Material nicht über weitere Strecken zur Destillationsstelle hingeschafft werden muß, was bei dem Fehlen von fahrbaren Wegen auf den Dalmatiner Inseln sehr in Betracht kommt.

Jetzt gibt es sowohl in Brusje wie in Grabje moderne Dampfdestillierapparate (siehe buntes Bild), die mit Hilfe eines feststehenden Dampfkessels betrieben werden. Sie arbeiten zweckentsprechender als die beweglichen Blasen und gewähren eine um 30 % höhere Ölausbeute. Diese beträgt bei einer Füllung von 120 bis 130 kg Blättern 1,5 bis 2,5 kg Öl, also 1,2 bis 2 %. Schimmel & Co.[1]) erhielten aus Dalmatiner Rosmarinblättern 1,4 bis 1,7 %.

---

[1]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. **235** (1897), 586.

Auf Lissa findet die Haupternte in vierjährigen Zeiträumen statt. Destilliert wird hier nur über freiem Feuer. Von dem Hafen Cittavecchia auf Lesina wurde vor dem Weltkriege das Öl in Blechkannen nach Triest verschifft und kam von hier, häufig mit Terpentinöl verfälscht, in den Welthandel.

Über die Größe der Produktion des dalmatischen Rosmarinöls gibt es keine Statistik. Nach Erkundigungen, die an Ort und Stelle eingezogen wurden, sollen in den Jahren, in denen der volle Ertrag geerntet wird, 20000 kg Öl erzeugt werden. Diese Schätzung stimmt mit einer früheren Angabe F. A. Flückigers überein[1]). Jm Jahre 1901 sollen etwa 12000 kg[2]), 1903 17000 kg[3]) Öl dargestellt worden sein.

Als nach dem Kriege Dalmatien an Jugoslawien gefallen war, beschloß die neue Regierung, die Industrie weiter zu fördern. Wie H. H. Zander[4]) berichtet, scheint man bereits einige Erfolge erzielt zu haben. So sollen 1927 auf der Insel Lesina allein 19000 kg Rosmarinöl destilliert worden sein, während, wie erwähnt, in der Vorkriegszeit die dalmatische Gesamtproduktion etwa 20000 kg im Jahre betrug. Die Zahl der Genossenschaften auf Lesina hat sich von zwei auf sechs erhöht. Mit Hilfe der Regierung will man für diese Genossenschaften eine Zentralstelle in Lesina errichten. Über die jugoslawische Ausfuhr von Rosmarinöl bestehen folgende Zahlen, die im Vergleich zu den Produktionsangaben ziemlich klein erscheinen.

Ausfuhr von Rosmarinöl aus Jugoslawien:

Jahr	Menge	Wert	Jahr	Menge	Wert
1921 . . .	11845 kg	15000 RM.	1924 . . .	—	—
1922 . . .	12195 „	21000 „	1925 . . .	6405 kg	19000 RM.
1923 . . .	2376 „	3000 „	1926 . . .	5908 „	14000 „

Als feiner im Geruch gilt das französische Rosmarinöl, über dessen Vorkommen und Gewinnung im südöstlichen Frankreich H. Blin[5]) ausführliche Mitteilungen macht.

Rosmarin wächst massenhaft auf kalkhaltigen Böden in Roussillon, der Provence und Languedoc. Ferner kommt er im

---

[1]) Ebenda **222** (1884), 476.
[2]) Chemist and Druggist **61** (1902), 220.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 82.
[4]) Chem. Industrie **51** (1928), 55.
[5]) Parfum. moderne **10** (1917), 24, 44.

Gebirge vor, in den südöstlichen Pyrenäen, Basses-Alpes, le Gard, la Drôme, le Var, den Seealpen, le Vaucluse, Mont Ventoux, Montagne de Lure, le Lubéron, der Dauphiné und den Cevennen. Der gegen Kälte sehr empfindliche Rosmarin gedeiht am besten auf trocknem, durchlässigem, sonnig gelegenem Gelände. Er wird durch Samen, Stecklinge, Absenker oder Ausläufer, und zwar im Herbst vermehrt. Die Aussaat geschieht im März und April, nach zwei oder drei Jahren kann geerntet werden; sobald die Blüten aufgegangen und bevor sie verdorrt sind, ist die Pflanze reif zur Destillation. Sie trägt vom Anfang Juni bis im September Blüten.

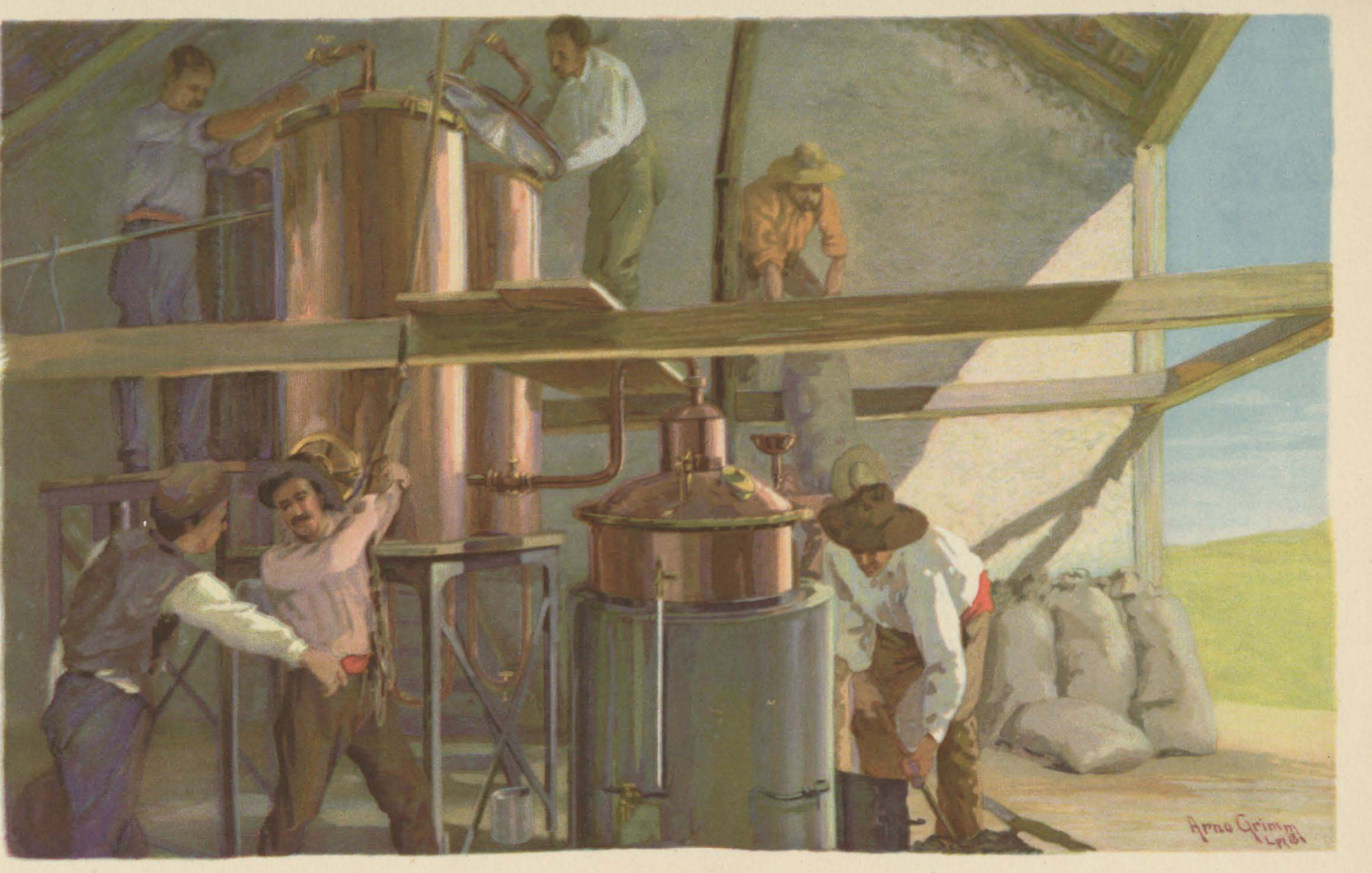
Alle Teile des Rosmarins werden destilliert, nur die holzigen Stengel nicht; die Blätter liefern das beste Öl. Im Gebirge destilliert man an Ort und Stelle in transportablen Blasen, die in der Nähe eines Bachs aufgestellt werden. Dort, wo die Wegeverhältnisse es erlauben, wird das Material aus der Umgebung vereinigt und in größeren Destillationsbetrieben verarbeitet.

Die kleinen Destillateure im Gebirge verwenden sehr veraltete Blasen. In den östlichen Pyrenäen findet man in den besser ausgestatteten Destillationsbetrieben kupferne, 1200 bis 1500 kg fassende Blasen. Sie sind sowohl für die Destillation mit Wasser als auch für die mit Wasserdampf eingerichtet. Bei der Destillation mit Wasser wird dieses bis zu einer Höhe von etwa 30 cm eingefüllt, worauf ungefähr 3 Stunden destilliert werden muß. Die Dampfdestillation dauert nur etwa 1½ Stunde; die Entleerung geschieht, indem das ausdestillierte Material samt Siebboden aus der Blase herausgenommen wird. Man läßt das ausdestillierte Kraut an der Sonne trocknen und verwendet es dann als Heizmaterial.

Die kleinen Erzeuger in Roussillon gewinnen aus etwa 1000 kg Kraut 1250 g Öl, was einer Ausbeute von 0,125 % entspricht. Mit Hilfe von modernen Apparaten erzielt man etwa 0,38 bis 0,5 % Ausbeute. Schimmel & Co.[1]) erhielten bei der Destillation aus trocknen, französischen Rosmarinblättern 2 %, aus Blüten 1,4 % Öl. Welche Ölmengen jährlich in Frankreich hergestellt werden, ist nicht bekannt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, Tabelle im Anhang S. 34.



Rosmarinöl-Destillation auf der Insel Lesina.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)



Das spanische Rosmarinöl wird in großen Mengen in den Gebirgen der Provinzen Granada, Jaén, Malaga, Albacete, Murcia und im Küstendistrikt der Provinz Sevilla hergestellt. Die in den Bergregionen verbreiteten Tomillares[1]) sind zum Teil Rosmarinheiden, die oft nur aus *Rosmarinus officinalis (Romero)*, oft aber aus diesem mit verschiedenen andern Labiaten, besonders dem Spiklavendel, *Lavandula spica* DC. und *Salvia lavandulifolia* Vahl bestehen[2]). Sie werden manchmal mitdestilliert, woraus sich wohl zum Teil die sehr wechselnde Beschaffenheit des spanischen Rosmarinöls erklärt. Die Destillation geschieht fast das ganze Jahr hindurch, in der Hauptsache von April bis Oktober. Sie wird in den im Artikel „Thymianöl" abgebildeten Blasen, die mit freiem Feuer geheizt werden, ausgeführt; als Brennstoff dient das ausdestillierte und getrocknete Pflanzenmaterial. Es wird frisches wie getrocknetes Kraut verarbeitet.

Die Ausbeute an Öl, die je nach den Umständen recht verschieden sein kann, beträgt rund 0,75 %[3]).

Die Eigenschaften der Öle wechseln nicht nur mit Bodenbeschaffenheit und Klima der einzelnen Gegenden, sondern auch im Verlauf der Destillationskampagne am selben Platz. Größer sind die Unterschiede der Öle der verschiedenen Provinzen. So sind die aus Murcia und Albacete links- und die aus Granada und Jaén rechtsdrehend (siehe unter „Eigenschaften")[4]). Die in Granada hergestellten Rosmarinöle sind wegen ihres feinen Geruchs besonders beliebt.

Die Gesamtproduktion an spanischem Rosmarinöl, die vor 15 bis 20 Jahren auf 25000 kg geschätzt wurde, beläuft sich gegenwärtig auf rund 150000 kg, wovon nur 20000 bis 30000 kg auf die Provinzen Granada und Jaén entfallen[3]).

---

[1]) Unter Tomillares versteht man Felsenheiden mit vorherrschend verholzten Labiaten. M. Rikli, Botanische Reisestudien von der spanischen Mittelmeerküste. Zürich 1907, S. 34.

[2]) M. Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel. Leipzig 1896, S. 156, 160 usw.

[3]) E. S. Günther, Spanish essential oils. Americ. Perfumer 24 (1929), 292.

[4]) Von den spanischen Rosmarinölen entsprechen nur die aus Jaén und Granada der U. S. Pharmacopœia X (1926), während nach dem Deutschen Arzneibuch VI (1926) auch die linksdrehenden Öle zulässig sind.

Das englische[1]) Rosmarinöl, das in Mitcham, Market Deeping und Ampthill in sehr geringer Menge aus kultivierten Pflanzen gewonnen wird, kommt für den Handel kaum in Frage.

Eigenschaften. Über das spezifische Gewicht und die optische Drehung der Handelsöle (dalmatisches, französisches und spanisches) läßt sich im allgemeinen Folgendes sagen: Das spez. Gewicht liegt meist zwischen 0,900 und 0,920, oft ist es auch niedriger, jedenfalls aber nicht unter 0,894. Die opt. Drehung ist rechts (bis +15°) oder auch links, was besonders bei der Hauptmenge der spanischen Öle der Fall ist.

Ferner zeigen die bei der fraktionierten Destillation rechtsdrehender Öle im Ladenburgkölbchen zuerst übergehenden 10% gewöhnlich Rechtsdrehung, während manchmal auch bei unverfälschten diese 10% nach links drehen. Den Grund für dies merkwürdige Verhalten kennt man noch nicht. A. Birckenstock[2]) glaubt, daß der Jahreszeit ein Einfluß auf das Rotationsvermögen des Öls in der Pflanze zukommt, da er bei französischen Destillaten beobachtete, daß das im Frühjahr destillierte Öl nach links drehte oder doch weniger stark nach rechts als die im Herbst aus Pflanzen derselben Gegend dargestellten Öle.

Französische Destillate von A. Birckenstock	d_{15°	α_D des Öls	α_D der ersten 10%
Hérault, Frühling (April)	0,9121	+6° 32′	−4° 10′
Hérault, Sommer (Juli)	0,9115	+8° 17′	−0° 28′
Hérault, Herbst (Ende November)	0,9086	+11°	+1° 58′
Cannes, Frühling (13. April) . .	0,9130	−0° 57′	−13° 38′
Cannes, Sommer (Ende Juni) . .	0,9118	+5° 57′	−2° 4′

Zu verallgemeinern sind diese Beobachtungen aber nicht, denn die mit spanischem Material angestellten Versuche hatten ein entgegengesetztes Ergebnis, indem sowohl im Frühjahr wie im Herbst die ersten 10% höher als das ursprüngliche Öl drehten.

Spanische Destillate von A. Birckenstock	d_{15°	α_D des Öls	α_D der ersten 10%
Mai	0,8851	+9° 47′	+14° 29′
Oktober	0,9031	+3° 12′	+3° 30′

[1]) Vgl. E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. **12** (1881), 238 und III. **20** (1890), 581. — J. C. Sawer, Odorographia. Bd. I, S. 370. — H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 599, 695; **85** (1910), 541. — Perfum. Record **4** (1913), 366.

[2]) Moniteur scientif. Quesneville, Mai **1906**, 353; Journ. Parfum. et Savonn. **21** (1908), 231.



Rosmarinernte auf der Insel Lesina. (Dalmatien.)

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)



Die englischen, aus kultiviertem Rosmarin destillierten Öle scheinen überwiegend linksdrehend[1]) zu sein, seltner, auch wenn die Destillation im Herbst stattfand[2]), rechtsdrehend[3]).

Um den Grund für das verschiedene Drehungsvermögen der einzelnen Rosmarinöl-Typen zu erforschen, müßten Versuche mit Ölen aus botanisch genau nach Unterarten oder Varietäten (s. S. 621) bestimmten Pflanzen gemacht werden.

Da die Eigenschaften der drei hauptsächlichsten Handelsöle verschieden sind, so sollen sie hier getrennt aufgeführt werden.

DALMATINER ROSMARINÖL. $d_{15°}$ 0,894 bis 0,913, meist nicht unter 0,900; α_D rechts, $+0°43'$ bis $+5°53'$; nur zweimal bei über 100 Untersuchungen wurden höhere Werte ($+7°20'$ und $+11°23'$), und ein einziges Mal schwache Linksdrehung beobachtet ($-1°$; α_D der ersten 10 % $+0$).

α_D der ersten 10 %[4]) rechts, bald höher, bald niedriger als die ursprüngliche Drehung, ein einziges Mal schwach links ($-0°28'$).

$n_{D20°}$ 1,466 bis 1,468; S. Z. bis 0,7; E. Z. 5 bis 20 = 1,8 bis 7 % Bornylacetat; E. Z. nach Actlg. 30 bis 50 = 8,4 bis 14,3 % $C_{10}H_{18}O$. Meist löslich in 80 %igem Alkohol (1 bis 8 Vol.). Von 90 %igem genügt gewöhnlich 0,5 Vol. oder auch weniger zur Lösung, vereinzelt ist aber bis zu 1 Vol. erforderlich.

FRANZÖSISCHES ROSMARINÖL. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,920; α_D meist rechts, bis $+13°10'$, vereinzelt aber auch schwach links; α_D der ersten 10 % gewöhnlich rechts, bald höher und bald niedriger als die ursprüngliche Drehung, selten schwach links; $n_{D20°}$ 1,467 bis 1,472; S. Z. bis 1,6; E. Z. 3 bis 14 = 1 bis 4,9 % Bornylacetat; E. Z. nach Actlg. 29 bis 42 = 8 bis 11,3 % $C_{10}H_{18}O$. Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim Dalmatiner Öl.

Ein Öl aus kultiviertem Kraut verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9260, $\alpha_D + 9°6'$, S. Z. 0,3, E. Z. 10,3, löslich in 0,7 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, verdünnte Lösung ganz schwach opal[5]).

[1]) J. C. Sawer, Odorographia, Bd. I, S. 370.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 83, Anm. 1.

[3]) H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 599, 695; **85** (1910), 541. — Perfum. Record **4** (1913), 366.

[4]) Näheres unter Prüfung auf S. 633.

[5]) Beobachtung von Schimmel & Co.

SPANISCHES ROSMARINÖL. Die Konstanten liegen meist innerhalb folgender Grenzen: d_{15° 0,898 bis 0,920, α_D — 6° bis +11°30', n_{D20° 1,468 bis 1,473, S. Z. bis 1,5, E. Z. 2,3 bis 20 = 0,8 bis 7 % Ester, E. Z. nach Actlg. 30 bis 50 = 8,5 bis 14,3 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim Dalmatiner Öl. Es sind aber auch bei unzweifelhaft echten Ölen etwas andere Eigenschaften beobachtet worden. So fand Günther bei von ihm selbst an Ort und Stelle entnommenen Ölen aus den südöstlichen Provinzen Spaniens, die bei weitem die Hauptmenge des Rosmarinöls produzieren: d_{25° 0,896 bis 0,898, α_D — 0° 32' bis — 2° 27', Estergehalt 2,6 bis 2,8 %, Gesamtalkohol 10,4 bis 10,9 %. Löslich in 5,5 bis 6 oder 6 bis 7 oder auch erst in 10 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, im letzteren Fall unter gelinder Trübung.

Besonders geschätzt sind die Öle aus Jaén und Granada, die in ihren Eigenschaften von den eben genannten etwas abweichen. Zwei echte Proben von dort untersuchte Günther. d_{25° 0,898 und 0,898; α_D + 4° 53' und + 4° 47'; Estergehalt 2,8 % und 2,9 %; Gesamtalkohol 14,8 und 15,1 %; löslich in 6 und in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Dorronsoro[1]) hat seinerzeit acht authentische, von frischen blühenden Kräutern aus den Provinzen Granada, Jaén, Malaga und Murcia stammende Rosmarinöle untersucht. Die Öle, welche man in den Jahren 1911, 1914, 1915 und 1916 gewonnen hatte, waren in gut verschlossenen und vor Licht geschützten Gefäßen aufgehoben worden. Von den Proben waren sechs schwach rechtsdrehend und zwei schwach linksdrehend. d_{15° 0,8864 bis 0,9083; α_{D15° — 4° 0' bis + 6° 56'; α_D des ersten Zehntels des Destillats — 5° 28' bis + 5° 30'; n_{D15° 1,4672 bis 1,5402; löslich in 0,3 Vol. bis 0,8 Vol. 90 %igen Alkohols, in 0,5 Vol. bis 15 Vol. 80 %igen Alkohols (sechs Öle waren unlöslich in 70 %igem Alkohol); S. Z. 0,57 bis 2,08; E. Z. 4,6 bis 11,8; E. Z. nach Actlg. 28,27 bis 81,21; Bornylacetat 1,61 bis 3,88 %; Gesamtalkohol 7,94 bis 28,42 %; freier Alkohol 5,39 bis 25,02 %.

Das manchmal im Handel als „Rosmarinöl courant" oder „commercial" angebotene Öl ist entweder das Destillat von Rosmarin und spanischem Salbei[2]) oder von letzterem allein.

---

[1]) Siehe S. 614, Anm. 7.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 83.

Die Konstanten derartiger Öle sind folgende: $d_{15°}$ 0,9258 bis 0,9356, α_D + 14 bis + 29°, α_D der ersten 10 % + 0° 40′ bis + 12°, $n_{D20°}$ 1,469 bis 1,471, S. Z. bis 1,0, E. Z. 30,7 bis 50,9 = 10,7 bis 17,8 % Ester; löslich in 0,7 bis 2 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, einige Öle auch schon in 70 %igem Alkohol (3 bis 5 Vol.).

Weniger Bedeutung haben die folgenden Öle:

Tunesisches Rosmarinöl[1])[2]). $d_{15°}$ 0,914 bis 0,926; α_D — 0° 50′ bis + 3° 40′; $n_{D20°}$ 1,4687; E. Z. 4,8 bis 8,4 = 1,7 bis 2,9 % Ester; E. Z. nach Actlg. 41,0 bis 53,2 = 12,3 bis 15,24 % Gesamtborneol; löslich in 1 bis 1,5 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Englisches Rosmarinöl[3]). $d_{15°}$ 0,901 bis 0,924; α_D — 9° 35′ bis + 2° 32′.

Griechisches Rosmarinöl[4]) (2 Öle). $d_{15°}$ 0,910 bis 0,915; α_D + 1° 7′ bis + 1° 37′; α_D der ersten 10 % — 1° 30′ bis — 4° 10′; S. Z. 0,5; E. Z. 5,0; E. Z. nach Actlg. 22 (S. Z., E. Z., E. Z. nach Actlg. je 1 Bestimmung); löslich in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Etwas anders verhielten sich die Öle, die J. Gasopoulos[5]) aus griechischem, kultiviertem Rosmarin durch Wasserdestillation in einer Ausbeute von 1 % erhalten hat: $d_{15°}$ 0,908 bis 0,991 (?), α_D + 1,0 bis + 1,51°, S. Z. 0,3 bis 0,5, E. Z. 3 bis 6, Bornylacetat 1,05 bis 2,1 %, E. Z. nach Actlg. 18 bis 24, Alkohol (als Borneol berechnet) 5 bis 6,8 %.

Corsisches Rosmarinöl[6]). $d_{15°}$ 0,9018; α_D + 17° 32′; α_D der ersten 10 % + 15° 32′; E. Z. 36,0; E. Z nach Actlg. 83; löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr,

Italienisches Rosmarinöl. a) Aus Apulien. Ein durch Wasserdestillation über freiem Feuer in einer Ausbeute von 2 % gewonnenes italienisches Rosmarinöl — der Rosmarin stammte aus der Küstengegend des Golfes von Tarent, zwischen Chiatona und Ginosa — hatte nach F. Traetta Mosca und B. Papocchia[7]) folgende Konstanten: $d\frac{13,5°}{4°}$ 0,9161, $[\alpha]_{D13,5°}$ + 2,9, $n_{D13,5°}$ 1,4708, V. Z. 6,32 (Estergehalt als Bornylacetat 2,19 %), V. Z. nach Actlg. 37,77 (Alkoholgehalt als Borneol 10,98 %).

b) aus Kalabrien. Aus nicht blühenden Zweigen des Rosmarins, der in Kalabrien längs der jonischen Eisenbahn gesammelt war, gewann F. La Face[8]) 0,23 % eines strohgelben Öls mit folgenden Konstanten: d 0,9173, α — 3° 15′,

[1]) P. Jeancard u. C. Satie, Americ. Perfumer 6 (1911), 6.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 83; Oktober 1905, 61.

[3]) R. A. Cripps, Pharmaceutical Journ. III. 21 (1891), 937. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 83. — H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. 79 (1907), 599; 85 (1910), 541. — Perfum. Record 2 (1911), 141.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 91.

[5]) Arch. der Pharm. 265 (1927), 44.

[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[7]) Annali di Chim. applic. 7 (1923), 326.

[8]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 64.

n 1,4680, α des ersten Zehntels des Destillats $-8°48'$, S. Z. 0,84, V. Z. 7,4, V. Z. nach Actlg. 30,05, Gesamtalkohol (als Borneol berechnet) 8,36 %, löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols.

c) aus Sizilien. Aus den frischen (bzw. getrockneten) Blättern und Zweigen der Pflanze gewannen G. Pellini und V. Morani[1]) 0,18 % (1,07 %) ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9208 (0,91798), $\alpha_D + 5,60°$ ($+ 8,98°$), $n_{D22°}$ 1,4659 (1,4660), S. Z. 0,6 (1,0), E. Z. 15,0 (10,7), Estergehalt (als Bornylacetat) 5,25 % (3,75 %), E. Z. nach Actlg. 45,7 (33,7), freie Alkohole (als Borneol) 8,64 % (6,44 %), Gesamtalkohole 12,77 % (9,39 %), löslich in 1,25 (6,6) Vol. 80 %igen Alkohols bei 20°.

d) aus Sardinien. Ein aus Sardinien stammendes, durch Wasserdestillation über freiem Feuer gewonnenes Rosmarinöl hatte nach E. Puxeddu[2]) folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9161, $\alpha_{D16°} + 23,33°$, $n_{D16°}$ 1,476, relative Viskosität 2,3619, löslich in 8 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 1,08, V. Z. 14,23, V. Z. nach Actlg. 49,69, Ester (als Bornylacetat berechnet) 4,6 %, freie Alkohole 10,28 %, Gesamtalkohole 13,89 %.

Bereits früher[3]) ist ein Öl derselben Herkunft untersucht worden. $d_{15°}$ 0,9028; $\alpha_D + 17° 20'$; α_D der ersten 10 % $+ 14°$; S. Z. 1,0; E. Z. 32,9; löslich in 10 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Bei einem andern, aus Sardinien erhaltenen Öl wurde beobachtet[3]): $d_{15°}$ 0,8978, $\alpha_D + 21° 56'$, α_D der 10 % des Destillats $+ 20° 16'$, $n_{D20°}$ 1,47033, S. Z. 0,6, E. Z. 25,9, E. Z. nach Actlg. 59,7 = 17,2 % Gesamtborneol, löslich in 9 Vol. 80 %igen mit Trübung und in 0,3 Vol. 90 %igen Alkohols.

Ein weiteres sardinisches Öl hatte nachstehende Eigenschaften[3]): $d_{15°}$ 0,9049, $\alpha_D + 21° 30'$, α_D der ersten 10 % $+ 19° 24'$, S. Z. 0,9, E. Z. 28,9, nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,4 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Russisches Rosmarinöl. Nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[4]) zeigten russische Rosmarinöle verschiedener Herkunft ganz verschiedene Eigenschaften. So hatte ein aus der Krim stammendes Öl die Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,8954, $\alpha_D - 9,33°$, $n_{D20°}$ 1,4727, löslich in 0,2 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,72, E. Z. 7,68, E. Z. nach Actlg. 35,5, und bei einem aus dem Kaukasus (Suchum) stammenden Öl wurde beobachtet: $d_{20°}^{20°}$ 0,9364, $\alpha_D + 3,05°$, $n_{D20°}$ 1,4735, löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 7,76, E. Z. 19,45, E. Z. nach Actlg. 77,77.

Britisch-Ostafrikanisches Rosmarinöl. Ein dort destilliertes Rosmarinöl hatte die Dichte 0,908; $\alpha_D + 1°$. Es enthielt 4,2 % Ester und 15 % Alkohole[5]).

Südafrikanisches Rosmarinöl. Aus den frischen Zweigen von *Rosmarinus officinalis*, der in den „National Botanic Gardens" in Kirsten-

---

[1]) Annali di Chim. applic. **7** (1923), 97.
[2]) Ebenda **15** (1925), 170.
[3]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[4]) Riechstoffindustrie **1926**, 219.
[5]) Perfum. Record **8** (1917), 263.

bosch (Südafrika) wuchs, wurden 0,52 % eines fast farblosen, charakteristisch campherartig riechenden Öls gewonnen, das nach einer Untersuchung im Imperial Institute in London[1]) folgende Konstanten aufwies: d_{15° 0,900, α_{D25° + 5,0°, n_{D20° 1,469, löslich in 11 Vol. 80 %igen Alkohols mit leichter Trübung, S. Z. 0,9, E. Z. 3,0, Ester (als Bornylacetat berechnet) 1 %, E. Z. nach Actlg. 28,3, Gesamtalkohol (als Borneol berechnet) 7,9 %.

Zusammensetzung. Im Rosmarinöl sind folgende Verbindungen aufgefunden worden: 1. α-Pinen, 2. Camphen, 3. Cineol, 4. Campher, 5. Borneol und seine Ester, 6. Sesquiterpen.

α-Pinen. Nach der Angabe von G. Bruylants[2]) sollte Rosmarinöl 80 % eines linksdrehenden, von 157 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ enthalten. Aus dem niedrigen spez. Gewicht 0,885, aus der Linksdrehung sowie aus der großen Menge des erhaltenen Terpens geht zweifellos hervor, daß das Öl, an dem diese Untersuchung ausgeführt wurde, ausgiebig mit französischem Terpentinöl verfälscht war. Da es wegen des häufig vorkommenden Terpentinölzusatzes wichtig war, zu wissen, ob reines Rosmarinöl Pinen enthält, untersuchten E. Gildemeister und K. Stephan[3]) die niedrigst siedenden Anteile eines aus Dalmatiner Rosmarinblättern von ihnen selbst destillierten Öls. Der nach mehrfachem Fraktionieren bei 156 bis 158° siedende Teil (d_{15° 0,867; α_D + 2° 30′) gab beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung ein Nitrosochlorid, das mit Benzylamin Pinennitrolbenzylamin (Smp. 122 bis 123°) lieferte, woraus hervorgeht, daß Pinen — wahrscheinlich ein Gemenge von d- und l-α-Pinen — ein Bestandteil des Rosmarinöls ist.

Camphen. Die Fraktion vom Sdp. 160 bis 162° (d_{15° 0,875; α_D — 0° 45′) wurde mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt. Nach dem Verseifen des Reaktionsprodukts wurde Isoborneol vom Smp. 211 bis 212° erhalten, das durch Kochen mit Chlorzink in Benzollösung in das bei 159 bis 160° siedende, bei ungefähr 50° schmelzende Camphen zurückverwandelt wurde. Demnach ist im Rosmarinöl als zweites Terpen Camphen, und zwar, nach der geringen Drehung der Fraktion zu schließen, inaktives Camphen enthalten.

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 109.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. IV. **29** (1879), 508; Pharmaceutical Journ. III. **10** (1879), 327; Jahresb. d. Chem. **1879**, 944.

[3]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 586.

Ein in Dalmatien destilliertes Rosmarinöl des Handels gab bei der Untersuchung dieselben Resultate; es wurden Pinen und Camphen nachgewiesen. Der nach Acetaldehyd riechende Vorlauf (von 40 Kilo) dieses Öls, der unter 150° siedete, entfärbte fuchsinschweflige Säure und war teilweise in Wasser löslich. Das nichtlösliche Öl wurde mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert, wobei ein deutlicher Geruch nach Linalylacetat wahrgenommen wurde. Dies Verhalten deutet auf das Vorhandensein von olefinischen Terpenen hin, wie sie im Bayöl, Hopfenöl und Origanumöl usw. vorkommen[1]).

Cineol. In dem von 176 bis 182° siedenden Anteil des Rosmarinöls fand E. Weber[2]) Cineol, $C_{10}H_{18}O$, auf und isolierte diesen Körper mit Hilfe der Chlorwasserstoffverbindung. Der Nachweis wurde durch Darstellung des Dipententetrabromids, $C_{10}H_{16}Br_4$ (Smp. 123,5 bis 124°), sowie des Dipentendijodhydrats, $C_{10}H_{18}J_2$, vom Smp. 78,5 bis 79° geführt.

Traetta Mosca und B. Papocchia[3]), ferner Pellini und Morani[3]) sowie Puxeddu[3]) stellten in verschiedenen italienischen Rosmarinölen 17 bis 32 % Cineol fest.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Fraktion vom Sdp. 171 bis 176° erhielt Weber das bei 49 bis 50° schmelzende Dipentendichlorhydrat. Diese Verbindung kann sowohl dem Cineol, wie etwa vorhandenem Dipenten seine Entstehung verdanken; da aber die genannte Fraktion nach der Analyse ziemlich viel Terpen enthielt, so ist die Bildung des Chlorhydrats möglicherweise auf Dipenten (Tereben von Bruylants?) zurückzuführen.

Campher und Borneol. Der Campher wurde zuerst von A. Lallemand[4]) im Rosmarinöl beobachtet. J. de Montgolfier[5]) zeigte, daß der Rosmarincampher ein Gemisch der rechts- und der linksdrehenden Modifikation sei. Bruylants[6]) fand, daß das aus den hochsiedenden Fraktionen des Öls auskristallisierende Stearopten nicht allein aus Campher bestand, sondern auch

[1]) Gildemeister u. Stephan *loc. cit.*
[2]) Liebigs Annalen **238** (1887), 89.
[3]) Siehe unter „Eigenschaften".
[4]) Liebigs Annalen **114** (1860), 197.
[5]) Bull. Soc. chim. II. **25** (1876), 117; Chem. Zentralbl. **1876**, 102.
[6]) *Loc. cit.*

Borneol enthielt. In dem Öl, das, wie vorhin erwähnt wurde, stark verfälscht war, ermittelte Bruylants 4 bis 5 % Borneol und 6 bis 8 % Campher. Reines Öl muß demnach erheblich mehr von diesen beiden Körpern enthalten. Gildemeister und Stephan[1]) bestimmten den Borneolgehalt durch Acetylieren und fanden in zwei Fällen 16,8 und 18,8 %. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß Rosmarinöl keine andern Alkohole, wie Linalool oder Geraniol, enthält.

Das Borneol ist zum Teil in Esterform gebunden und wird als Bornylacetat berechnet, von dem die Öle 2 bis 7 % enthalten.

Von Campher fanden Pellini und Morani (s. unter „Eigenschaften") in einem sizilianischen Öl etwa 17 %. In einem aus dem Kaukasus stammenden Öl[2]) wurde l-Campher gefunden.

Nach A. Haller[3]) trennt man Campher von Borneol, indem man letzteres durch Erhitzen mit Bernsteinsäure in den sauren Bernsteinsäureester überführt. Das im Rosmarinöl enthaltene Borneol ist, wie Haller nachwies, ebenso wie der Campher, ein Gemenge der beiden entgegengesetzt drehenden optischen Isomeren.

Die höchstsiedenden Bestandteile des Rosmarinöls enthalten ein Sesquiterpen, wahrscheinlich Caryophyllen[3]). Das Nitrosochlorid schmolz bei 165 bis 166°, das Nitrosat bei 156°.

Prüfung. Bei der Prüfung des Rosmarinöls ist besonders darauf zu achten, daß das spezifische Gewicht und das Drehungsvermögen den unter Eigenschaften gemachten Angaben entsprechen. Terpentinöl, gleichgültig welcher Herkunft, bewirkt eine Erniedrigung des spezifischen Gewichts. Französisches Terpentinöl wird, falls nicht ganz unbedeutende Mengen zugegen sind, durch stärkere Linksdrehung des Öls erkannt. Um kleine Zusätze, die das spez. Gewicht nicht unter 0,900 herabmindern und die Drehung nicht nach links umkehren, zu ermitteln, fraktioniert man von 50 ccm des Öls 5 ccm langsam in dem im Bd. I, S. 712 beschriebenen Ladenburg-Kölbchen ab und prüft das Destillat im Polarisationsapparat. Bei reinen Rosmarinölen wird man in der Regel Rechtsdrehung, bei spanischen und französischen Ölen oft auch Linksdrehung der niedrigst siedenden 10 % beobachten.

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Rutowski u. Winogradowa, Riechstoffindustrie **1926**, 219.

[3]) Compt. rend. **108** (1889), 1308.

Zur Verfälschung werden auch vielfach Fraktionen des Campheröls benutzt, durch die oft irgend eine charakteristische Eigenschaft des Rosmarinöls, entweder das Drehungsvermögen (das meist erhöht wird) oder das spez. Gewicht, oder die Löslichkeit in 80 %igem Alkohol verändert wird.

1067. Öl von Prostanthera cineolifera.

Die zu den Labiaten gehörige Gattung *Prostanthera* zählt etwa 50 Arten, die alle in Australien endemisch sind. Die Art *P. cineolifera* ist zuerst von R. T. Baker und H. G. Smith[1]) beschrieben worden. Das frische Kraut lieferte ihnen 0,71 % gelbliches Öl, das sich an der Luft nach kurzer Zeit braun färbte. d_{15° 0,9204; n_{D20° 1,4711. Das von Phenolen und Aldehyden befreite Produkt zeigte $\alpha_D + 4,1^\circ$; V. Z. 9,9; V. Z. nach Actlg. 34,2. Beim Verseifen des acetylierten Öls in der Kälte betrug die V. Z. 18,3. In den Verseifungslaugen der hochsiedenden Anteile des nicht acetylierten Öls war Essigsäure enthalten. Von Phenolen wurden sowohl Carvacrol wie Thymol gefunden. Ferner enthält das Öl Cuminaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 126 bis 127°), p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155°), Pinen (?) und als Hauptbestandteil Cineol (ungefähr 61%, nach der Resorcinmethode bestimmt).

Schimmel & Co. untersuchten ein von Baker und Smith eingesandtes Muster. Es war eine hellbraune, ähnlich wie Eucalyptus- oder Cajeputöl riechende Flüssigkeit: d_{15° 0,9477, $\alpha_D + 3^\circ 58'$, n_{D20° 1,47319, S. Z. 2,7, E. Z. 17,4, lösl. in 1 Vol. u. m. 80 %igem Alkohol. Der Cineolgehalt betrug rund 35 % (Resorcinmethode), der Phenolgehalt etwa 2 %.

1068. Lavendelöl.

Oleum Lavandulae. — Essence de Lavande. — Oil of Lavender.

Herkunft. Der im Mittelmeergebiet sehr verbreitete echte Lavendel, *Lavandula vera* DC. (*L. officinalis* Chaix; *L. spica* var. *α* L.; *L. angustifolia* Mnch.) bedeckt in den Seealpen Südfrankreichs, besonders in Höhen von über 700 bis 800 m, große

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 46 (1912), 103. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 87.

Strecken Landes und ist dort als „lavande véritable“ oder als „lavande femelle“ [1]) bekannt. Wie L. Lamothe in seiner Broschüre über den Lavendel [2]) angibt, teilt Jordan den echten Lavendel in zwei Unterabteilungen. Er unterscheidet *Lavandula fragrans* [3]) (lavande odorante, l. moyenne) und *Lavandula delphinensis* Jord. (petite lavande, l. fine) [4]), die das beste Öl liefert. Die erstere dieser beiden Abarten ist sehr verbreitet; sie findet sich in den niedrigeren Höhenlagen, während *L. delphinensis* ausschließlich in den höchstgelegenen Regionen vorkommt.

Daneben tritt nun noch eine Kreuzung zwischen *L. latifolia* (Spik) und *L. fragrans* auf, die von Reverchon [5]) *L. hybrida*, von C. Chatenier *L. fragrans* × *latifolia* und von Briquet [6]) *L. Burnati* genannt wird (grosse lavande, l. bâtarde, lavandin, spigoure).

Lavandula fragrans und *L. delphinensis* sind nach Humbert [7]) nicht als wirklich verschiedene Arten, sondern als zwei extreme Variationsformen des Lavendels anzusehen, deren Habitus und Charakter von den äußeren Bedingungen des Bodens und Klimas abhängen. Während im allgemeinen im sonnigen Süden Frankreichs und auf den trockenen Abhängen niedriger Hügel die xerophile *Lavandula fragrans* zu finden ist, gedeiht die mehr Feuchtigkeit liebende *L. delphinensis* im Norden oder in hohen Tälern und auf höheren Bergen, wo Nebel und Regen weniger selten sind, oder im Schutze der Wälder. Wenn man von den Höhen des Lubéron, die auf dem trockenen, kalkreichen Boden die am meisten xerophilen Formen aufweisen, nach Norden zu

---

[1]) Die Bezeichnung „femelle“ soll lediglich einen Größenunterschied, keinen Geschlechtsunterschied, gegenüber dem „mâle“ genannten Spiklavendel zum Ausdruck bringen.

[2]) Lavande et Spic. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908. Die 3. Aufl. ist 1917 unter dem Titel Culture et industrie des plantes aromatiques et des plantes médicinales de montagne par R. M. Gattefossé et Lamothe erschienen.

[3]) *L. fragrans* Jord. ist im Index Kewensis nicht erwähnt, wohl aber *L. fragrans* Salisb., die als synonym mit *L. spica* Cav. angegeben wird.

[4]) = *L. delphinensis* [Juss.] Briq.?

[5]) Nach dem Index Kewensis sind *L. hybrida* Reverchon und *L. delphinensis* identisch mit *L. spica* Cav.

[6]) In Englers Pflanzenfamilien (Bd. IV, 3a, S. 228).

[7]) Perfum. Record **12** (1921), 252.

abwärts geht, kann man die ganze Skala der Übergangsarten beobachten; am Fuße der Berge, wo der Boden nicht mehr rein kalkhaltig, weicher und hygroskopisch ist (Miozän), hat die Art schließlich ihre größte Länge und die breitesten Blätter erreicht. Die Umbildung einer Form in die andere ist auch experimentell nachzuweisen, indem man die Samen eines xerophilen Typs in feuchtem Boden zur Entwicklung bringt und den andern Typus im umgekehrten Sinne, trocken und mit viel Sonnenlicht aufzieht. Auch die von Briquet und Rouy *L. Faucheana* genannte Pflanze ist wie *L. delphinensis* Jordan und *L. fragrans* Jordan nur eine Variationsform des Lavendels[1]).

Die Destillateure haben nach Lamothe für die verschiedenen Lavendelsorten folgende Bezeichnungen:

1. Petite lavande. Sie liefert das beste Öl und ist widerstandsfähiger und anspruchsloser als die beiden folgenden, in niedrigeren Regionen vorkommenden Arten.

2. Lavande moyenne. Liefert ein weniger feines, aber immer noch brauchbares Lavendelöl.

3. Grosse lavande. Bastard, („Lavandin" s. S. 677) gibt ein minderwertiges Öl. Nicht zu verwechseln hiermit ist die grande lavande (Spik).

Wildwachsender, halbkultivierter und kultivierter Lavendel[2]) **in Südfrankreich.** Das Sammeln von wildem Lavendel, der in den Bergen Südfrankreichs massenhaft in zahlreichen, aber kleinen und gedrängt stehenden Stöcken vorkommt, ist sehr mühsam und wird darum und der ungenügenden Ausbeute wegen oft aufgegeben.

Da die mit wildem Lavendel bewachsenen Gebiete meist den in der Nähe liegenden Gemeinden gehören, verkaufen oder versteigern diese jedes Frühjahr die Berechtigung, in bestimmten Bezirken Lavendelblüten zu sammeln. Diese „Adjudication"

---

[1]) Über die Botanik des Lavendels siehe L. Fondard, Recherches morphologiques et biologiques sur les lavandes. Thèse. Antibes 1922; Bericht von Schimmel & Co. **1928**, 59. — M. Humbert, Perfum. Record **12** (1921), 177; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 126.

[2]) E. S. Günther, The Lavender Industry in Southern France. Americ. Perfumer **23** (1928), 584; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 57. — Vgl. auch C. Mourre, La lavande française. Paris 1923.



Fig. 36.

Destillation von Lavendelöl bei Escragnolles (Département des Alpes maritimes), Südfrankreich.

(= gerichtlicher Verkauf) ist stets ein Ereignis für den Lavendelöl-fabrikanten. Ihre Erwerbung gewährleistet ihm eine gewisse Sicherheit, daß er eine Mindestmenge Lavendelblüten rechtzeitig bekommt.

Neben dem vollkommen wildwachsenden Lavendel findet man in Südfrankreich, vor allem in Drôme und Vaucluse, wo die Berge nicht so steil sind wie in den Basses Alpes, große Felder von wildem Lavendel, die durch Pflügen gelichtet und kultiviert werden, so daß sich die einzelnen Stöcke besser und kräftiger entwickeln können. Man zieht mit einem von Pferden oder einem Traktor gezogenen Pfluge Furchen, so daß in meter-breiten Abständen Streifen zurückbleiben, auf denen die Lavendel-pflanzen stehen. Hierdurch werden zwar einige Lavendelstöcke vernichtet, doch kommt dieser Verlust durch die bei richtiger Düngung schnelle Entwicklung der Kultur, die nunmehr fast den doppelten Ertrag liefert, gar nicht in Betracht.

Während im ersten Jahre nach dem Pflügen die Ernte noch gering ist, hat man in den beiden folgenden Jahren eine um so reichlichere Ausbeute (400 bis 600 kg pro ha). Vom 4. und 5. Jahre an wird die Ernte wieder kleiner.

Vielfach baut man den Lavendel auch an, und zwar wird er entweder durch Samen, Stecklinge oder junge Wildlinge ver-breitet. Die Samen läßt man bei mindestens Zimmertemperatur in feuchtem Sand oder Sägemehl keimen. Dann setzt man die Keimlinge in feucht zu haltende Saatbeete, um nach einigen Monaten die jungen Pflanzen ins freie Feld zu verpflanzen. — Die Verbreitung der Stecklinge (bouturage), die zunächst im Mistbeet aufgezogen werden müssen, erfordert ebenfalls viel Sorgfalt und Mühe. — Die jungen wilden Pflanzen, die im Mai aus dem hohen Gebirge geholt werden, zieht man ein halbes Jahr lang in der Baumschule hoch, ehe man sie verpflanzt. Während man früher die Stöcke in einer Entfernung von 0,6 bis 0,75 m voneinander in einem Reihenabstand von 1,25 bis 1,5 m setzte, läßt man heute 1,7 bis 2 m Abstand zwischen den Reihen und 0,5 bis 0,6 m zwischen den einzelnen Pflanzen. Es kommen dann etwa 10 000 Pflanzen auf den Hektar. Im ersten und zweiten Jahre ist die Ausbeute noch unzulänglich, doch müssen die Pflanzen geschnitten werden. Erst vom dritten Jahre an ist die Ernte besser und beträgt etwa 2000 kg Lavendelblüten pro ha.

Ein Arbeiter vermag täglich 300 bis 400 kg zu ernten. Im allgemeinen haben die Kulturen keine allzulange Dauer. Häufig gehen die Pflanzungen nach 5 Jahren, manchmal schon nach 3 bis 4 Jahren ein, ohne daß man die Ursache hierfür hat feststellen können. Der Anbau von Lavendel ist nur dann gewinnbringend und lohnend, wenn der Landmann ohne Mithilfe von fremden Arbeitskräften außerdem noch andere Erzeugnisse des Bodens, Getreide, Oliven usw. gewinnt.

Der beste Dünger für Lavendel ist nach L. Lamothe[1]) der künstliche, der sowohl die Ausbeute an Blüten, als auch deren Ölgehalt vermehrt. Für flachgelegene Felder empfiehlt er eine Mischung von 100 bis 120 kg Natronsalpeter, 300 kg Superphosphat und 100 bis 150 kg Kainit; bei Kulturen, die an abschüssigen Stellen gelegen sind, ist an Stelle von Natronsalpeter Ammoniumsulfat (120 bis 150 kg) zu verwenden. Denen, die diese Methode wegen der zu hohen Kosten nicht anwenden mögen, rät Lamothe, die Lavendelzeilen 1,50 bis 2 m voneinander anzulegen und dazwischen den unter dem Namen Esparsette bekannten Süßklee (*Onobrychis sativa* L.) anzupflanzen, der dann, ähnlich wie die Lupine, alle 2 bis 3 Jahre untergepflügt wird, um dem Boden Stickstoff zuzuführen. Abgesehen von der Düngung, ist nur eine oberflächliche Bearbeitung des Bodens Ende März und eine gründlichere in längeren Zwischenräumen erforderlich; außerdem sind zweimal im Jahre das dürre Holz und die abgestorbenen Pflanzen zu entfernen.

Von E. Autran und L. Fondard[2]) ausgeführte Düngungsversuche hatten folgendes Ergebnis: Die beste Blütenausbeute wurde ebenfalls erzielt bei Zugabe von Stickstoff als Natriumnitrat oder Ammoniumsulfat. Auch Düngen mit Phosphorsäure erwies sich als sehr vorteilhaft für das Wachstum der Pflanzen. Hingegen war Kalium (als Sylvinit, Kaliumchlorid) direkt schädlich für die Pflanze.

Die Ölausbeute war, bezogen auf die Blütenmenge, am geringsten bei Düngen mit einem Gemisch der Salze (Superphosphat, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat oder Superphosphat, Natriumnitrat, Kaliumchlorid), etwas besser bei Abwesenheit

[1]) L. Lamothe, Lavande et Spic. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.
[2]) Office régionale agricole du midi 1923, Nr. 7, S. 1.

jeder Düngung; getrenntes Düngen mit Stickstoff, Kalium und vor allem mit Phosphorsäure ergab die besten Resultate. Auf die Fläche bezogen hatte Düngen mit Stickstoff die beste Ölausbeute zur Folge; weniger gute Resultate ergaben: Salzgemisch, Phosphorsäure, keine Düngung oder Kaliumchlorid.

Als Schädlinge der Lavendelpflanzungen sind bekannt: die Kleeseide, *Cuscuta epithymum*[1]), ferner die Pilze *Pholiota praecox* (Pers.) Quél[2]) und *Phoma lavandulae* Gabotto[3]). Auch die Wurzelfäule (Pourridité de la Lavande[4])) wird durch einen Pilz hervorgerufen.

Entwicklung des Öls in der Pflanze. Die Veränderungen, die das Lavendelöl während der Entwicklung der Pflanzen erfährt, sind von E. Charabot[5]) an drei verschiedenen Ölen, und zwar aus knospentragenden, aus blühenden und aus verblühten Pflanzen studiert worden. Das Ergebnis ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Öl aus knospentragenden Pflanzen	Öl aus blühenden Pflanzen	Öl aus verblühten Pflanzen
Spezifisches Gewicht bei 15° . .	0,8849	0,8854	0,8821
Optische Drehung (100 mm) . . .	— 6° 32′	— 6° 48′	— 6° 50′
Linalylacetat	36,6 %	40,4 %	39,75 %
Freies Linalool	21,0 %	16,7 %	18,9 %
Freie Essigsäure in 100 ccm Destillationswasser .	0,5241 g	0,4716 g	0,3846 g

Aus diesen Zahlen zieht Charabot den Schluß, daß bei der Entwicklung der Lavendelpflanze die gleichen Vorgänge eintreten, wie beim Reifen der Bergamott-Frucht. Das zuerst entstehende Linalool wird durch Einwirkung der freien Essigsäure in Linalylacetat umgewandelt, dessen Menge in der blühenden Pflanze den Höhepunkt erreicht.

[1]) Travaux de l'Office National des Matières premières végétales. No. 7. Januar 1921; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 136.

[2]) Parfum. moderne **16** (1923), 136; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 136.

[3]) Kew Bull. **1916**, 113; Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 30.

[4]) Parfum. moderne **17** (1924), 62; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 160.

[5]) Compt. rend. **130** (1900), 257.



Distrikte
der
Lavendel-u. Spiköl-Destillation
in
SÜD-FRANKREICH.
Maßstab 1 : 1600000
0 10 20 30 40 50 60 70 80 km.
Erklärung:
Lavendelöl fein
Lavendelöl gewöhnlich
Spiköl
Kultivierter Lavendel feiner
Kultivierter Lavendel gewöhnlicher
Ort mit Lavendelölmarkt
Ort mit Spikölmarkt
Östl. Länge von Greenwich
MITTELLÄNDISCHES MEER
GOLFE DU LION
LANGUEDOC
PROVENCE
ARDECHE
DROME
ISERE
HAUTES ALPES
BASSES ALPES
ALPES MARITIMES
VAUCLUSE
BOUCHES DU RHONE
VAR
GARD
HERAULT
AVEYRON
LOZÈRE
AUDE
Cottische Alpen
Meer Alpen
ITALIEN
Valence
Montelimar
Avignon
Nimes
Arles
Tarascon
Montpellier
Marseille
Toulon
Nice (Nizza)
Cannes
Antibes
Grasse
Digne
Gap
Sisteron
Carpentras
Apt
Manosque
Castellane
Barrême
Forcalquier
Orange
Alais
Millau
Béziers
Narbonne
Cette
Agde
Perpignan
Figueras
Banyuls sur Mer
Cap de Creus
Menton
Monaco
San Remo
Cuneo
Saluzzo
Pinerolo
Carmagnola
Iles d'Hyères
Hyères
La Ciotat
Aix
Salon
Draguignan
Fréjus
St. Tropez
Monts des Maures
Mt. Ventoux
Mt. Viso



Den Gehalt an freien und gebundenen Alkoholen bestimmte A. Chiris[1]) mittels der Methode von Glichitch (kalte Formylierung mit Essigsäureanhydrid und Ameisensäure und folgende Verseifung) an einigen authentischen Lavendelölen. Die Versuche führten zu folgendem Ergebnis: Gehalt an freiem Alkohol 28 bis 46 %, Gehalt an gebundenem Alkohol 28 bis 46 %, Gehalt an Gesamtalkohol 73 bis 81 %. Ein hoher Estergehalt entsprach immer einem niedrigen Gehalt an freiem Alkohol und umgekehrt ein geringer Estergehalt einem hohen Gehalt an freiem Alkohol. Die Gesamtmenge der sauerstoffhaltigen Bestandteile variierte verhältnismäßig wenig: zwischen 81 und 91 %. — Die Versuche sprechen zugunsten der Hypothese, daß die Ester der Terpenalkohole in der Pflanze durch Esterifizierung der zuvor gebildeten Alkohole entstehen.

Verbreitung des Lavendels in Südfrankreich. Die Lage der Lavendeldistrikte Südfrankreichs ist auf der nebenan beigefügten Karte[2]) eingezeichnet. Man ersieht aus ihr außerdem, daß das beste, d. h. esterreichste Öl aus den höheren, das geringere aus niedrigeren Regionen stammt. Ob nun die Höhenlage[3]) als solche einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Öls ausübt, mag dahingestellt bleiben. Die Tatsache, daß in den tiefer gelegenen Gegenden Öle von niedrigerem Estergehalt erzeugt werden, findet ihre Erklärung vielleicht darin, daß hier zusammen mit Lavendel sowohl die Spikpflanze, als auch der weiter unten beschriebene Bastard zwischen beiden vorkommt. Da nun diese Pflanzen beim Sammeln der Blüten vom Lavendel nicht scharf getrennt werden, so entspricht das erhaltene Öl einem Gemisch von Lavendel- mit mehr oder weniger Lavandin- oder auch wohl Spiköl, d. h. einem Öl, das wesentlich esterärmer als reines Lavendelöl ist.

Öle von ebenfalls abweichenden Eigenschaften, d. h. solche, die sich, ohne verfälscht zu sein, durch den sehr niedrigen Estergehalt von 20 bis 30 % auszeichneten, kamen früher von den Alpen

---

[1]) Les Parfums de France **1924**, 262.

[2]) Die Karte wurde von Herrn F. Chauvet in Cannes in dankenswerter Weise durchgesehen und den gegenwärtigen Verhältnissen entsprechend berichtigt und ergänzt.

[3]) Vgl. Jeancard u. Satie, Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 549; IV. **3** (1908), 155.

der französisch-italienischen Grenze. Deren Jahresproduktion ist nach A. Birckenstock[1]) immerhin so bedeutend (etwa 5000 kg), daß auf die besonderen Eigenschaften dieser Öle Rücksicht genommen werden muß. Sie haben ein sehr feines Bukett, aber es fehlt ihnen an „Körper". Die Konstanten solcher Öle, deren Beschaffenheit sich aber in der letzten Zeit sehr gebessert hat, sind unter „Eigenschaften" auf S. 655 angegeben.

Gewinnung in Frankreich. Die seit alters her in Frankreich gebräuchliche Gewinnungsart für Lavendelöl ist das für den Wanderbetrieb sehr bequeme und deshalb auch in den meisten andern Ländern übliche Wasser-Destillationsverfahren (Fig. 36 bis 38). Hierbei wird das Pflanzenmaterial zusammen mit Wasser in eine kupferne Blase getan und über freiem Feuer zum Sieden erhitzt. Es ist insofern vorteilhaft, als die Destilliergeräte leicht von einer Stelle an die andere gebracht werden können und man in der Lage ist, immer dort zu destillieren, wo genügend Pflanzen vorhanden sind. Man vermeidet also einen langen Transport des Destillationsmaterials.

Ferner sind bei der Destillation mit direktem Feuer folgende Punkte zu beachten[2]). Es dürfen die Blüten vor der Verarbeitung nicht in Wasser eingeweicht werden, was am vollkommensten dadurch erreicht wird, daß man oberhalb des Wasserspiegels einen Rost anbringt, auf dem die Blüten ruhen. Auch ist die Blase mit möglichst wenig Wasser zu füllen, da ein Überschuß von Wasser die Ausbeute an Öl verringert und die Qualität verschlechtert. Die Destillation muß so schnell wie möglich (in einer Stunde) durchgeführt werden, weshalb besonders gebaute Blasen mit weitem Übersteigrohr zu verwenden sind. Endlich müssen die übergehenden Dämpfe gut gekühlt werden, weil kaltes Wasser weniger Öl löst als warmes.

Mit Hilfe dieser Wasserdestillation werden aber nur Lavendelöle bis zu etwa 40 % Ester erhalten, weil das Linalylacetat während der Destillation der verseifenden Wirkung des siedenden Wassers ausgesetzt wird. Wendet man jedoch die Dampfdestillation an, d. h. destilliert man die in Blasen gefüllten Blüten möglichst rasch mit Wasserdampf, der in einem besondern Dampfkessel

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Bull. Roure-Bertrand Fils Oktober **1921**, 59.

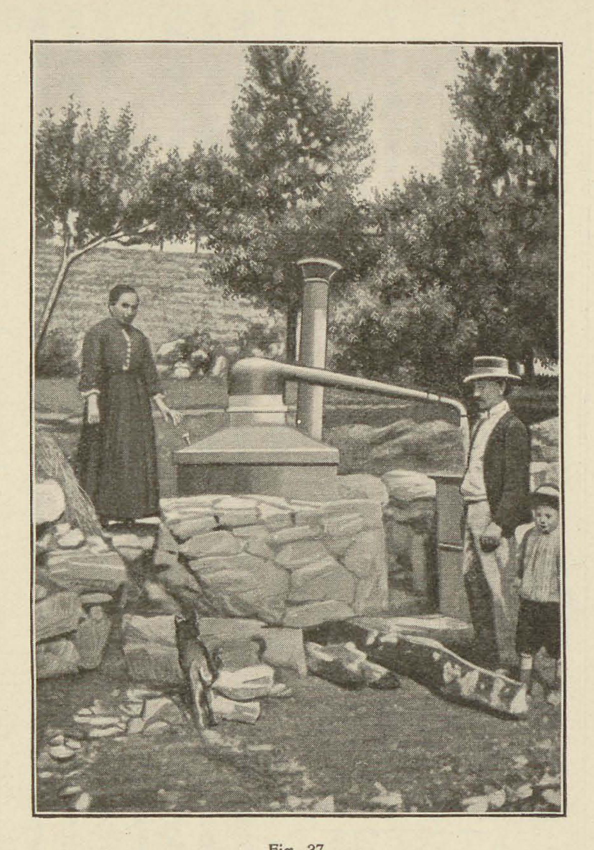


Fig. 37.

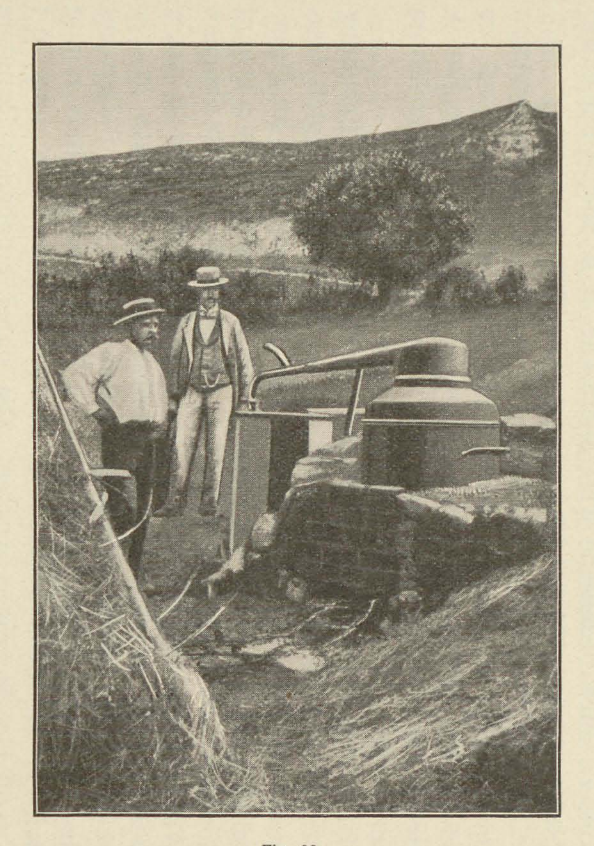


Fig. 38.

Lavendeldestillationen aus der Gegend von Séderon (Basses-Alpes).

entwickelt wird, so erhält man nicht nur eine höhere Ölausbeute, sondern auch bedeutend wertvollere Öle, d. h. solche mit einem Estergehalt von 50 bis 55, ja sogar bis 60 %.

Schimmel & Co. waren die ersten, die den fundamentalen Unterschied der beiden Destillationsarten erkannten und im Jahre 1905 in Barrême (Département Basses-Alpes) eine Fabrik errichteten, in der Lavendelöl nach dem Wasserdampfverfahren hergestellt wurde.

Welchen Einfluß die Art der Destillation auf die Erhaltung der Ester hat, ist von Schimmel & Co.[1]) experimentell festgestellt worden. Ganz bedeutend war der Unterschied im Estergehalt der Öle, als dasselbe Material einerseits mit Dampf destilliert wurde, andrerseits nach der in Südfrankreich üblichen Wasserdestillationsmethode. Im letzteren Falle wurde unter Verwendung eines der dort gebräuchlichen Apparate in der gewöhnlichen Weise verfahren, indem 50 bis 60 kg Blüten mit der gleichen Menge Wasser — bei trockenen Blüten nimmt man etwas mehr Wasser — übergossen, destilliert und 16 l Destillat aufgefangen wurden. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

		Ölausbeute %	d_{15°	α_D	% Ester	Löslichkeit in 70 %igem Alkohol
1.	Dampfdestillation	0,81	0,8894	−8° 4′	50,9	Löslich in 6 bis 7 Vol. u. m. mit schwacher Opalescenz
	Wasserdestillation	0,71	0,8871	−6° 47′	44,0	Löslich in 3 Vol. u. m.
2.	Dampfdestillation	0,82	0,8905	−8°	53,7	Löslich in etwa 7 Vol. u. m. mit schwacher Trübung
	Wasserdestillation	0,75	0,8880	−6° 21′	43,6	Löslich in 3,3 Vol. u. m.

Der Esterverlust beim alten Destillationsverfahren gegenüber der Dampfdestillation ist also sehr erheblich und beträgt in dem einen Falle 7, im andern sogar 10 %; ferner ist bei der Dampfdestillation naturgemäß auch die Ausbeute an Öl etwas größer.

Bedarf nach diesen Ergebnissen der Vorzug der Dampfdestillation keiner besonderen Erörterung mehr, so ist nun weiterhin die Destillationsgeschwindigkeit aus dem oben

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 71.

erwähnten Grunde von Bedeutung für die Erhaltung der Ester, wie zahlreiche Versuche bestätigten. Je schneller destilliert wird, desto größer ist der Gehalt an Linalylacetat. Entsprechend der Destillationsgeschwindigkeit wurden aus demselben Lavendel bis um 4 % esterreichere Öle erhalten.

Die Ausbeute an Öl beträgt bei frischen Blüten um 0,8 %, bei trockenen bis zu 1,5 %. Beim Trocknen erleiden die Blüten einen erheblichen Gewichtsverlust, der je nach der Dauer des Trocknens zu 35 bis 47 % ermittelt wurde. Dabei geht nicht nur Wasser verloren, sondern auch ein Teil des Öls, wie durch Umrechnung der Ölausbeute auf das frische Destillationsmaterial festgestellt wurde. Da außerdem trockner Lavendel ein spezifisch schwereres und esterreicheres Öl gibt als derselbe Lavendel im frischen Zustande, so ergibt sich, daß die Blüten hierbei fast nur an den leichtest flüchtigen Ölanteilen (Terpene) einbüßen. Die folgende Tabelle mag zur näheren Erläuterung des Gesagten dienen.

	Art des Lavendels	Verlust beim Trocknen	Ölausbeute, bezogen auf frische Blüten	d_{15°	α_D	% Ester	Löslichkeit in 70 %igem Alkohol
1.	a) Frische Blüten . . .		0,84 %	0,8891	—7° 20′	50,3	Löslich in 6 Vol. u. m. mit leichter Trübung, bei 10 Vol. noch opalescierend
	b) Dieselben nach 1½-tägigem Trocknen .	35 %	0,79 %	0,8905	—7° 33′	51,8	
2.	a) Frische Blüten . . .		0,87 %	0,8859	—9° 4′	46,9	Löslich in etwa 4,5 Vol. u. m. mit Opalescenz.
	b) Dieselben nach 4tägigem Trocknen	47 %	0,79 %	0,8884	—9° 33′	49,2	
3.	a) Frische Blüten . . .		0,80%	0,8875	—8° 10′	47,1	Lösl. in 3 Vol. u. m.
	b) Dieselben nach 5tägigem Trocknen	47 %	0,72 %	0,8899	—8° 44′	51,1	Lösl. in 4,2 Vol. u. m.

Kleine Verluste an Ester treten allerdings beim Trocknen der Lavendelbüten auch ein, doch sind sie nur gering und betragen zwischen 10 und 25 % des gesamten Ölverlustes.

Aus allem, was im Vorstehenden über die Destillation von Lavendel gesagt ist, geht demnach hervor, daß bei gleichzeitig größter Ölausbeute das esterreichste Öl erhalten wird, wenn die Lavendelblüten in ganz frischem Zustande verarbeitet und mit Wasserdampf so schnell wie möglich destilliert werden.

Die Destillation findet während der Zeit statt, wo der Lavendel in voller Blüte steht, d. h. von Anfang Juli bis Anfang September. Über diese Zeit hinaus zu destillieren, ist im allgemeinen nicht ratsam, da dann die Qualität des Lavendels abnimmt, indem die Inflorescenzen blütenärmer werden; hiermit Hand in Hand geht ein Rückgang in der Ölausbeute.

L. Lamothe[1]) rät sogar, nach dem 15. August keinen Lavendel mehr zu schneiden.

Zur Verwendung kommen nicht die Blüten allein, sondern der ganze Blütenstand einschließlich der oberen grünen Pflanzenteile. Streng genommen, sollen diese letzteren nicht mit geschnitten werden, doch geschieht es meistenteils. Die holzigen Anteile der Pflanze finden dagegen keine Verwendung. Als ein derartiges, absichtlich schlecht geschnittenes Material destilliert wurde, ergab sich ein Rückgang der Ölausbeute auf 0,5 %, während die Eigenschaften und vor allem der Estergehalt des Öls selbst vollkommen dieselben waren wie die von Ölen aus normalem Destillationsmaterial: d_{15° 0,8910, α_D — 8° 13′, 51,6 % Ester, löslich in etwa 6 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols mit leichter Trübung. Hieraus ist zu schließen, daß die holzigen Anteile des Lavendels wenig oder gar kein ätherisches Öl enthalten.

Infolge seiner in die Augen springenden Vorteile hat sich das Wasserdampfdestillationsverfahren mehr und mehr eingeführt. Während 1920 nur $^1/_3$ der Destillierapparate für die Destillation mit Dampf eingerichtet waren[2]), kommen heute auf 3 Destillationsanlagen mit offenem Feuer 20 Betriebe mit Dampfdestillation[3]).

Man kann drei Gruppen von Lavendelöldestillateuren unterscheiden: 1. Die Großdestillateure in den Distrikten des wilden Lavendels. Die Produktion ist dort kostspielig, liefert aber ein Öl, dessen Qualität unübertroffen ist und einen höheren Preis rechtfertigt (z. B. in Basses-Alpes [Barrême]). 2. Die Großdestillateure, die eigene Lavendelkulturen oder mit dem Pflug bearbeitete Felder mit wildem Lavendel besitzen und billigeres Öl produzieren können (z. B. in Drôme und Vaucluse). 3. Land-

[1]) Parf. moderne **18** (1925), 103.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 54.
[3]) Günther, *loc. cit.*

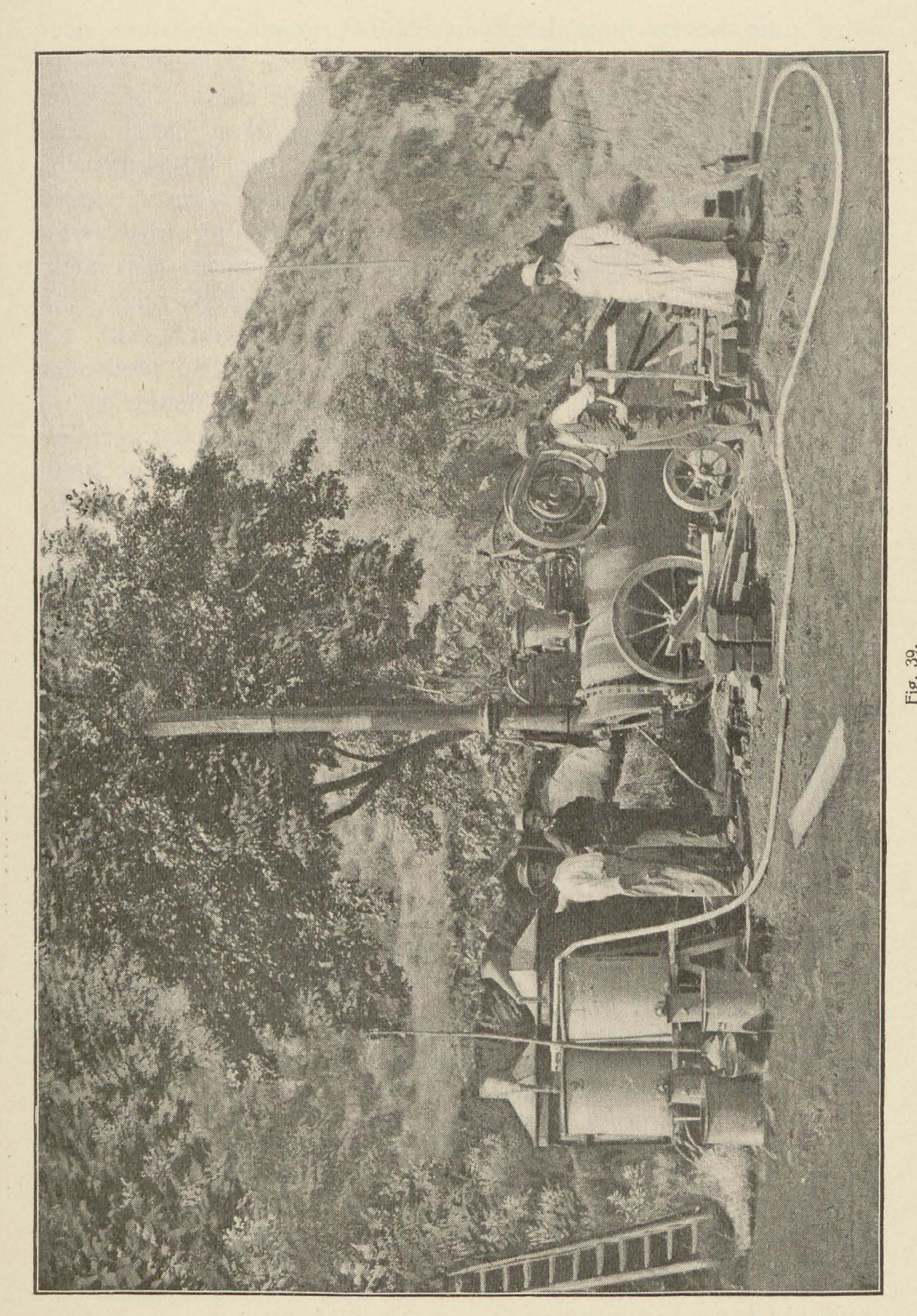


Fig. 39.
Wander-Dampf-Destillation für Lavendel in Castellane (Basses-Alpes).

wirte, die neben ihrer Landwirtschaft Lavendel anbauen oder wilden Lavendel unter Kultur nehmen und das Öl selbst destillieren. In den letzten Jahren haben sich viele dieser Landwirte kleine Destillieranlagen angeschafft. Außerdem haben sich kooperative Gesellschaften gebildet, die für ihre Mitglieder das Öl destillieren. Das meiste Lavendelöl, dessen Produktion in normalen Jahren insgesamt 140 000 bis 150 000 kg beträgt, wird heute von dieser dritten Gruppe von Eigentümern gewonnen.

Die Ausbeuten sind nicht nur bei wildwachsenden und kultivierten Pflanzen verschieden, sie hängen auch von der Höhenlage und den Wetterverhältnissen ab. So soll der Lavendel aus den Kulturen bis zur doppelten Menge (1 %) Öl geben, wie der wilde[1]). Bei warmem Wetter gaben Lavendelpflanzen aus dem Département Drôme 0,8 %, bei feuchtem 0,52 bis 0,77 % Öl[2]). Während bei 1000 m Höhe 0,5 % erhalten wurde, sank bei 1400 m die Ausbeute auf 0,3 bis 0,4 %. Auch hier waren die kultivierten Pflanzen ölreicher als die wilden[3]).

Aus einem Lavendelfeld, dessen Pflanzen in Miltitz[4]) aus französischem Samen gezüchtet worden waren, wurde eine Anzahl (13) Exemplare von ganz verschiedenem Habitus ausgesucht und auf ungeschlechtlichem Wege vermehrt. Bei der in mehreren Jahren ausgeführten Destillation der einzelnen Sorten stellte es sich heraus, daß nicht nur die Ausbeute innerhalb der einzelnen Typen stark schwankte (z. B. von 0,6 bis 1,07 und von 0,37 bis 0,63 %), sondern auch die der verschiedenen Sorten (von 0,37 bis 1,39 %).

Diese mit Barrêmer Lavendelsamen ausgeführten Kulturversuche in Miltitz waren seinerzeit in der Absicht unternommen worden, zu entscheiden, ob die Pflanzen, die in Barrême bei 700 m Meereshöhe, oder auch darüber, ein Öl mit einem Estergehalt von über 50 % geben, bei der Kultivierung in der Ebene im Estergehalt zurückgehen. Mit andern Worten, ob der niedrige Estergehalt, den z. B. das englische Lavendelöl zeigt, durch die Wachstumsbedingungen der niedrigeren Höhenlage bedingt ist. Diese Frage kann nun wohl sicher verneint werden, denn von einer Verminderung des Estergehalts kann doch nicht gesprochen werden, obwohl die Kulturen seit 20 Jahren bestehen. Auch

---

[1]) Perfum. Record **11** (1920), 251; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 31.

[2]) Fondart, ebenda **14** (1923), 173; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 54.

[3]) Günther, *loc. cit.*

[4]) E. Brauer, Kulturversuche mit Lavendel. Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 141.

ist nunmehr die Ursache für die außerordentlichen Schwankungen in den Eigenschaften der in Miltitz hergestellten Öle gefunden. Die Festsetzung der günstigsten Erntezeit des Krautes war immer deshalb so erschwert, weil die einzelnen, jetzt ausgelesenen Sorten zu verschiedenen Zeiten aufblühten, worauf bei einer Fortsetzung der Versuche zu achten wäre. Der dem vorhergehenden Jahre genau gleiche Zeitpunkt konnte niemals erreicht werden, und das erhaltene Öl war stets das Produkt von noch nicht aufgeblühten, von ganz aufgeblühten und von schon verblühten Ähren. Die Mengen der einzelnen Pflanzensorten, die in verschiedenen Stadien zur Destillation gelangten, konnten niemals die gleichen sein, und so werden die in den früheren Jahren so verschiedenen Eigenschaften und Ausbeuten verständlich.

Würde man später durch Auslese der besten Rasse zu einem ganz einheitlichen Material kommen, so würde auch der für die Ernte günstigste Zeitpunkt leichter festzustellen sein.

Gewinnung in Italien[1]). Seit der Beendigung des Weltkrieges hat sich in Italien die Lavendelindustrie in den an Frankreich angrenzenden Teilen der Seealpen kräftig entwickelt, denn die jährliche Lavendelöl-Produktion stieg seit 1915 von 8 Doppelzentnern auf etwa 90 Doppelzentner 1924. Gewonnen wird das Öl jetzt an zahlreichen Plätzen der italienischen Seealpen, und zwar in den Tälern von Susa, Stura, Gesso, Vermanagna, Roja, Nervia, Argentina, Arroscia, Tanaro, und neuerdings auch im Tale von Aosta[2]). Der schönste Lavendel wird bei Demonte (Stura-Tal), Carpasio (Argentina-Tal), Cosio (Arroscia-Tal) und Conio gefunden. Während man vor Jahren den Lavendel nur sammelte, um Streu für das Vieh zu haben, besteht dort heute eine der größten Lavendeldestillationsanlagen Italiens. Zwar wird in vielen Fällen auch heute noch der Lavendel in den Seealpen in unrationeller und wenig sachgemäßer Weise über freiem Feuer und ohne Verwendung von Siebböden in veralteten Blasen destilliert — wie in Südfrankreich findet man auch dort die Wanderdestillation —, immer mehr gelangen aber bessere Öle liefernde, moderne Verfahren zur Anwendung. Auch geht die Gewinnung des italienischen Lavendelöls allmählich von den

[1]) Perfum. Record **22** (1921), 5; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 32. — P. Rovesti, Profumi italici **2** (1924), 45; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 45. — M. Casareto, Lavendeldestillation in Italien. Mit Abbildungen und einer Karte. Profumi italici **3** (1925), 199; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 65. — P. Rovesti, Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **10** (1928), 203; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 59.

[2]) Chem. Industrie **52** (1929), 502.

Kleinproduzenten an die Großindustrie über. Daß bisher häufig ein minderwertiges Öl in Italien gewonnen wurde, liegt nach Casareto teils an der zu langen Aufbewahrung des gesammelten frischen Krautes, teils an der mangelhaften Art und Weise der Destillation. So wurden z. B. durch die wiederholte Verwendung des Destillationswassers für neue Destillationen oft im Geruch an Spiköl erinnernde Öle mit hoher Säurezahl und sehr niedrigem Gehalt an Linalylacetat erhalten. Einige Destillateure vermengten das Destillationsmaterial, um es zu strecken, mit dem Kraute der ebenfalls in den Seealpen wachsenden *Artemisia camphorata* und erzielten so ein Produkt mit meist normalen Konstanten. An dem Camphergehalt solcher Öle ließ sich die Verfälschung nachweisen. — Im Jahre 1924 waren Ernte und Ölausbeute (im Minimum 0,35 % bei Bagnasco, im Maximum 1,4 % bei Demonte) normal. Ein durch Dampfdestillation im Stura-Tale gewonnenes Öl zeichnete sich durch den verhältnismäßig hohen, bei italienischen Lavendelölen nie beobachteten Estergehalt von 45 % aus. Die hin und wieder bei den Ölen vorkommende dunkelgelbe Farbe rührte von der Verwendung verzinkter Eisenblasen oder schlecht verzinnter Kupferteile her. Apparate ganz aus Zinn und mit dicken Siebböden aus Aluminium gaben farblose, im allgemeinen sehr fein riechende Öle.

Die Ölausbeute der Ernte 1925 betrug im allgemeinen 0,5 bis 0,6 kg Öl aus 1 Doppelzentner Kraut, die der Ernte 1924 0,7 bis 0,8 kg pro Doppelzentner. Kultivierter Lavendel gab 1 bis 1,1 % Ausbeute an Öl.

Gewinnung in Ungarn. Die Lavendelöldestillation befindet sich in Ungarn noch im Versuchsstadium. Nach einer Mitteilung von B. Augustin und J. Kárpáti[1]) wächst der Lavendel bei Buda auf lehmigem, mit verwittertem Dolomit gemengtem Boden. Durch Dampfdestillation der unmittelbar zuvor gesammelten Pflanzen wurden folgende Ausbeuten an Öl erhalten: 1. Aus Rohmaterial mit 10 bis 15 cm langen Stielen 0,82 %. 2. Aus Rohmaterial mit 8 bis 10 cm langen Stielen 1,11 %. 3. Aus Rohmaterial ohne Stielteile 1,3 %. Der bei Gödöllö-mehesztelep auf sandigem Boden gepflanzte Lavendel lieferte nach Entfernung der Stielteile 3,12 % ätherisches Öl.

[1]) Herba = Naptár az 1923, évre, Budapest 1922, S. 76.

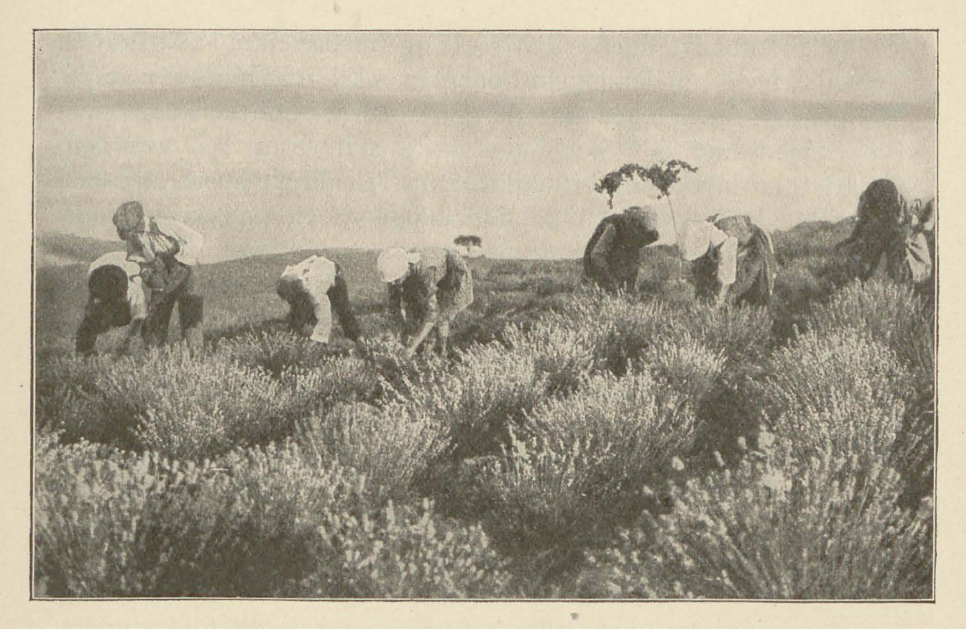


Fig. 40. Zweijährige Kultur.

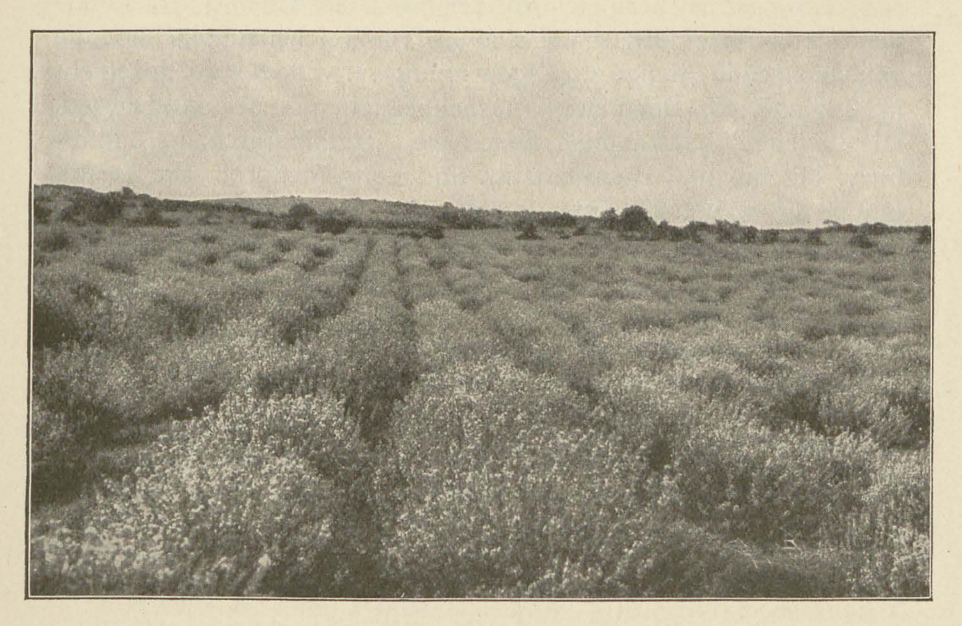


Fig. 41. Vierjährige Kultur.

Lavendelanpflanzungen in Tihany am Plattensee

Anlagen der Firma Dr. Julius v. Bittera (Fabrik ätherischer Öle und chemischer Produkte in Budapest).

Aufnahme von Vinzent Augustin. Aus dem Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1929.

Über Anbauversuche in Mittelungarn berichtet M. Fölsch[1]). Gebaut wurde auf lehmigem Boden in mittlerer Höhe, und zwar teilweise mit Stecklingen nach den in Frankreich üblichen Methoden. Die Samen und die Stecklinge hatte man zum Teil aus dem ungarischen Heilpflanzen-Institut, zum Teil direkt aus Frankreich bezogen. Während sich die Stecklinge rasch und kräftig entwickelten, blieben die aus Samen gezogenen Pflanzen im Wachstum etwas zurück. Im ersten Jahre war der Blütenertrag sehr gering; im zweiten Jahre entwickelten sich die Lavendelkulturen jedoch sehr gut, so daß sich die Destillation lohnte. Durchschnittlich wurden 0,9 bis 1,1 % Gesamtöl aus den Blüten durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Das Hauptöl hatte einen angenehmen, krautigen Geruch, erreichte aber nicht die Qualität des französischen Öls.

Wie aus den Abbildungen 40 und 41 hervorgeht, gedeiht der Lavendel besonders gut am Plattensee.

Gewinnung des Lavendelöls in England. Die englische Lavendelölindustrie ist im Vergleich mit der französischen von sehr untergeordneter Bedeutung. Während in Frankreich hauptsächlich die wildwachsende Pflanze zur Ölgewinnung verwendet wird, geschieht in England die Destillation ausschließlich aus der kultivierten. Die Lavendelpflanzungen[2]) finden sich jetzt in Mitcham, Canterbury, Hitchin und Bournemouth und Long Melford. Die Destillation, die gewöhnlich in der ersten Woche des August beginnt, wird in denselben Blasen, in denen Pfefferminze destilliert wird,

---

[1]) Riechstoffindustrie **1927**, 243.

[2]) Nähere Angaben über den Anbau und die Destillation des englischen Lavendels finden sich in folgenden Zeitschriften und Werken: E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. **8** (1877), 301. — Flückiger and Hanbury, Pharmacographia S. 477; J. C. Sawer, Pharmaceutical Journ. III. **20** (1890), 659 und Odorographia, London 1892, Bd. I, S. 356. — Chemist and Druggist **39** (1891), 398. — Pharmaceutical Journ. **58** (1897), 52. — Brit. and Colon. Druggist **34** (1898), 338. — Chemist and Druggist **63** (1903), 825. — Americ. Perfumer **2** (1907), 133. — Chemist and Druggist **72** (1908), 537. — Chemist's and Druggist's Diary **1908**, 236. — Pharmaceutical Journ. **83** (1909), 532. — Perfum. Record **1** (1910), 96; **2** (1911), 231. — Parfum. moderne **3** (1910), 29; **4** (1911), 57. — Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 401. — Chemist and Druggist **82** (1913), 399. — Perfum. Record **11** (1920), 257. — A. H. Hoare ebenda **15** (1924), 3; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 46.

ausgeführt. Die Ausbeute aus frischen Blüten wird auf 0,8 bis 1,7 % angegeben.

Über Lavendelöl, das aus in Irland kultiviertem Lavendel (*Lavandula vera* und *L. angustifolia*) gewonnen wurde, berichten J. Reilly und P. J. Drum[1]). Das Gemisch der Öle der genannten Stammpflanzen entsprach in seinen Eigenschaften dem englischen Lavendelöl.

Bekanntlich unterscheidet sich das englische Lavendelöl durch seinen geringen Estergehalt und einen cineolartigen Nebengeruch von dem französischen Öl. Infolgedessen hat das englische Lavendelöl auch keine große Bedeutung im Handel erlangt.

Gewinnung in andern Ländern. Bei Blida und in den Sahara-Regionen Algeriens angelegte Lavendelfelder haben befriedigende Resultate ergeben und vergrößern sich allmählich. Im Durchschnitt gewinnt man 20 bis 25 kg Öl von 1 ha. Die Pflanzer, die sich mit der Lavendelkultur abgeben, bauen gleichzeitig auch Geranium und Verbena an[2]).

Über Lavendelöl aus Pflanzen, die in Griechenland kultiviert worden sind, siehe unter „Eigenschaften".

Das sogenannte spanische Lavendelöl, dessen Stammpflanze nicht bekannt ist, und das seinen Eigenschaften nach als Spiköl zu bezeichnen ist, wird auf Seite 674 beschrieben.

Produktion[3]). Über die Höhe der Lavendelölproduktion in Frankreich gibt es keine offizielle Statistik, weshalb man auf die oft stark voneinander abweichenden Schätzungen angewiesen ist. Während die erzeugte Ölmenge 1907 50000 bis 60000 kg betrug, werden für 1923 und 1924 je 60000 bis 65000 und für 1927 120000 kg genannt, und für 1928 werden sogar 140000 bis 150000 kg angegeben. Hiernach bewegt sich die Produktion in stark aufsteigender Linie.

Über die in den einzelnen südfranzösischen Distrikten geernteten Blütenmengen, die einen Rückschluß auf die erzeugten

[1]) Perfum. Record **17** (1926), 212.

[2]) Parfum. moderne **20** (1927), 108.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 45. — Parfum. moderne **18** (1925), 295. — Les Parfums de France **5** (1927), 320. — Günther, *loc. cit.*

Ölmengen ermöglichen, gibt eine vom französischen Ackerbauministerium veröffentlichte Aufstellung[1]) Auskunft. Im Jahre 1927 wurden folgende Blütenmengen geerntet bzw. verarbeitet:

Basses-Alpes . .	2 200 000 kg	Var	200 000 kg
Alpes-Maritimes .	180 000 „	Bouches-du-Rhône .	300 000 „
Drôme	4 200 000 „ (geschätzt)	Hautes-Alpes . . .	1 500 000 „
Vaucluse	2 100 000 „		

Die italienische Lavendelölproduktion beläuft sich gegenwärtig schätzungsweise auf 5000 bis 6000 kg[2]).

Eigenschaften. FRANZÖSISCHES ÖL. Das französische Lavendelöl ist eine farblose[3]) bis gelbliche oder gelblichgrüne Flüssigkeit von dem angenehmen, charakteristischen Geruch der Lavendelblüten und stark aromatischem, schwach bitterem Geschmack. d_{15° 0,880 bis 0,896; α_D — 3 bis — 11°; n_{D20° 1,458 bis 1,464. Es löst sich bei 20° gewöhnlich in 2 bis 3 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols, bisweilen mit geringer Opalescenz. Manche Öle, besonders die durch Dampfdestillation erhaltenen (s. S. 644 u. 655), erfordern aber zur Lösung bis zu 10 Volumen 70 %igen Alkohols, in vereinzelten Fällen bleibt auch dann noch eine leichte Trübung bestehen. Ist man über die Ursache der Trübung im Zweifel, so muß eine eingehende Untersuchung über die Qualität des Öls Aufschluß geben. Von 68 %igem Alkohol sind bei den in 70 %igem Alkohol gut löslichen Ölen je nach dem Estergehalt bis zu 5 bis 6 Volumen und von 69 %igem Alkohol etwa 3 bis 4 Volumen zur Lösung notwendig, die dann noch oft eine bei esterreichen Ölen auch auf weiteren Alkoholzusatz nicht verschwindende Opalescenz zeigt.

Der Gehalt an Linalylacetat beträgt bei den gewöhnlichen Ölen des Handels in der Regel 30 bis 40 %, steigt aber bei den in sachgemäßer Weise mit Dampf destillierten Ölen bis weit über 50 %. Der höchste, von Schimmel & Co. beobachtete Estergehalt war 61,7 %. Nach dem Estergehalt, mit dem der

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1928, 58.

[2]) Chem. Industrie 52 (1929), 502.

[3]) Farblos sind meist nur die rektifizierten Öle. Das Rektifizieren des Lavendelöls ist aber ganz unrationell, weil dadurch der wichtigste Bestandteil, das Linalylacetat, teilweise zerstört wird; auch haben rektifizierte Öle durchweg einen faden Geruch (Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 30).

Wert des Öls Hand in Hand geht[1]), teilt man die Lavendelöle in verschiedene Klassen ein, solche von etwa 30 %, 35 %, 40 % und 50 % und darüber. Die meisten Arzneibücher nehmen mit 30 %igen oder 35 %igen Ölen vorlieb, einzelne berücksichtigen den Estergehalt überhaupt nicht. Öle mit weniger als 30 % Linalylacetat sind meist verfälscht, selten hängt der niedrige Gehalt mit der Herkunft der Blüten (siehe unten) oder mit mangelhafter Destillation zusammen, durch die ein Teil der Ester zerstört wurde.

An Lavendelölen, die sie selbst in Südfrankreich durch Dampfdestillation gewonnen hatten, beobachteten Schimmel & Co.[2]) folgende Eigenschaften:

	Barrêmer Öle	Saulter Öle
$d_{15°}$	0,886 bis 0,896	0,885 bis 0,891
α_D	$-7°$ bis $-9° 33'$	-7 bis $-8°$
Ester	47 bis 56 %	36 bis 43 %
Löslichkeit in 70 %ig. Alkohol	Lösl. in 3 bis 7 Vol. u. m. bisweilen mit Opalescenz oder leichter Trübung.	Löslich in 3 bis 10 Vol., meist klar.

Dieselbe Firma berichtet noch über ein Öl[3]), das aus in Miltitz bei Leipzig gewachsenem Lavendel destilliert worden war: $d_{15°}$ 0,8888, α_D $-8° 40'$, $n_{D20°}$ 1,46010, S. Z. 0,5, E. Z. 157,6 = 55,1 % Linalylacetat, trübe löslich in 10 und mehr Volumen 70 %igen Alkohols.

Wie schon auf S. 642 erwähnt worden ist, weisen die in den Alpen der französisch-italienischen Grenze durch Wasserdestillation gewonnenen Lavendelöle einen besonders geringen Estergehalt auf. Gleichzeitig sind sie durch niedriges spezifisches Gewicht und verhältnismäßig starke Drehung ausgezeichnet. A. Birckenstock[4]) gibt folgende Grenzwerte an: $d_{15°}$ 0,878 bis

[1]) A. Chiris (Les Parfums de France 6 [1928], 262) ist der Ansicht, daß der Gehalt an sauerstoffhaltigen Bestandteilen, d. h. an freien Alkoholen und Estern, viel bezeichnender für den Wert eines Lavendelöls sei als der Estergehalt allein. Die Menge der jeweils vorhandenen freien Alkohole stehe im umgekehrten Verhältnis zum Estergehalt, infolgedessen variiere der Gehalt an sauerstoffhaltigen Bestandteilen innerhalb ziemlich enger Grenzen (79 bis 91 %). Die feinsten Lavendelöle enthielten stets über 88 % sauerstoffhaltige Bestandteile, während Öle von jungen Pflanzen mit 60 bis 73 % sauerstoffhaltigen Bestandteilen und 36 bis 43 % Estergehalt einen viel weniger feinen Geruch hätten.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 73.

[3]) Ebenda Oktober 1909, 65.

[4]) Action de l'hybridation sur les essences de lavande et aspic. Moniteur scientifique de Quesneville, mai 1906.

0,882, α_D —8 bis —9°, Estergehalt 20 bis 30 %, löslich in 10 bis 12 Volumen 60 %igen Alkohols.

Ähnlich sind die Angaben, die P. Jeancard und C. Satie[1]) über Lavendelöle aus den italienischen[2]) Alpen machen: $d_{15°}$ 0,8826 bis 0,8870, α_D —6° bis —9° 30′, Estergehalt 20,3 bis 29,6 %, löslich in 1,7 bis 2,4 Volumen 70 %igen und in 2 bis 4 Volumen 65 %igen Alkohols. Viele Öle lösen sich auch schon in 60 %igem Alkohol (6 bis 8 Volumen).

ITALIENISCHES ÖL. Aus einer Veröffentlichung von P. Rovesti[3]) geht hervor, daß sich der Estergehalt der Öle aus den italienischen Seealpen gegen früher (s. auch S. 650) bedeutend erhöht hat. Er untersuchte 21 aus verschiedenen Distrikten in Höhen von 600 bis 1400 m stammende Lavendelöle — 5 von den Ölen, und zwar die aus Upega im Tanaro-Tale, Vinadio und Demonte im Stura-Tale und zwei Öle von kultiviertem Lavendel aus Demonte und Castelvittorio, hatte man durch Wasserdampfdestillation erhalten — und gelangte zu folgenden Ergebnissen:

Die Konstanten der 5 durch Wasserdampfdestillation erhaltenen (und die der übrigen) Öle bewegten sich in folgenden Grenzen: $d_{15°}$ 0,889 bis 0,8931 (0,8798 bis 0,891), $\alpha_{D20°}$ —6,1 bis —8,2° (—4,2 bis —8,3°), $n_{D20°}$ 1,4610 bis 1,4628 (1,4619 bis 1,4639), löslich in 2,8 bis 3,1 Vol. (0,3 bis 2,9 Vol.) 78 %igen Alkohols, S. Z. 0,28 bis 0,78 (0,28 bis 4,7), E. Z. 110,13 bis 123,2 (14,93 bis 108,27), Estergehalt als Linalylacetat 38,54 bis 43,12 % (5,22 bis 37,89 %), Gesamtalkoholgehalt, durch Acetylieren nach Boulez bestimmt, 65,98 bis 74,28 % (58,12 bis 74,9 %), Gesamtalkoholgehalt, durch Formylieren in der Kälte bestimmt, 72,51 bis 80,29 % (66,53 bis 82,15 %).

Die meisten Öle von wildem Lavendel enthielten 25 bis 33 % und einzelne 35 bis 38 % Linalylacetat, die Öle von kultiviertem Lavendel bis 43 % Linalylacetat.

Zwei terpenfreie Lavendelöle, gewonnen aus Ölen mit 28 und 32 % Estergehalt, hatten nach Rovesti folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8931 und 0,8943, α_D — 7,61 und —8,12°, n_D 1,4623 und 1,4626, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, Estergehalt 35,9 und 40,25 %, Gesamtalkohole (durch Formylieren bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt) 81,1 und 81,65 %.

---

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 155.

[2]) Siehe auch weiter unten.

[3]) Profumi italici 3 (1925), 208.

Das ätherische Öl eines bei Palermo gesammelten Lavendels hatte nach G. Pellini und V. Morani[1]) folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,884 bis 8907, α — 4,54 bis — 5,43°, $n_{D25°}$ 1,4636 bis 1,4674, S. Z. 0 bis 1,16, E. Z. 18,6 bis 37,6, E. Z. nach Actlg. 123,7 bis 137,3, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 6,51 bis 13,60 %, löslich in 1,95 bis 3,7 Vol. 70 %igen Alkohols.

ENGLISCHES ÖL. Das in England sehr geschätzte englische oder Mitcham-Lavendelöl ist ebenfalls durch einen niedrigen Estergehalt ausgezeichnet und unterscheidet sich von dem französischen weiterhin durch einen campher- oder vielmehr cineolartigen Nebengeruch. $d_{15°}$ 0,881 bis 0,904; α_D — 1 bis — 10°; $n_{D20°}$ 1,465 bis 1,470; Gehalt an Linalylacetat 5 bis 10 %; löslich in 2 bis 3 Volumen 70 %igen Alkohols, bei weiterem Alkoholzusatz oft mehr oder weniger starke Opalescenz.

Nach J. Reilly und C. Boyle[2]) hatte ein Lavendelöl, das aus englischen, in Irland bei Cork kultivierten Pflanzen gewonnen worden war, die Konstanten: d 0,8968, α_D — 5° 20′, n_D 1,4679, S. Z. 0,7 und E. Z. 14. Ein andres Öl von gewöhnlichen, vor 7 Jahren bei Cork angebauten Lavendelpflanzen hatte die Konstanten: d 0,890, α_D — 7° 30′, n 1,4650, S. Z. 2,4, E. Z. 69.

SPANISCHES ÖL. Ähnlich wie Spiköl verhält sich das als spanisches Lavendelöl in den Handel kommende Produkt. Wahrscheinlich ist es das Öl des Lavandin (s. S. 677), der sich in den nördlichen Provinzen Lerida und Teruel[3]) findet. Es unterscheidet sich vom Spiköl eigentlich nur dadurch, daß es meist linksdrehend ist: $d_{15°}$ 0,900 bis 0,914, α_D links, bis — 5°, ausnahmsweise schwach rechts, bis + 4°, α_D der ersten 10 % des Destillats meist rechts, selten schwach links, $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,466, S. Z. bis 2, E. Z. 5 bis 22 = 1,8 bis 7,7 % Ester ber. als Linalylacetat. Es löst sich in 1,5 bis 2 Volumen u. m. 70 %igen Alkohols, manche Öle auch schon in 60 %igem Alkohol (5 bis 8 Vol.), die Lösungen zeigen bisweilen leichte Opalescenz bis Trübung. Zu bewerten ist das spanische Lavendelöl natürlich nur wie Spiköl, und nicht wie französisches Lavendelöl.

UNGARISCHES ÖL. Zahlreiche ungarische Öle sind im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. $d_{15°}$ 0,8846 bis

---

[1]) Annali di Chim. applic. **13** (1923), 97.

[2]) Econ. Proc. Royal Dublin Soc. **2** (1927), 285. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **47** (1928), B. 69.

[3]) Vgl. die auf S. 674 aufgeführten Spiköle dieser Provinzen.

0,9098; α_D — 5° 50′ bis — 11° 17′, (dreimal bei 28 Ölen auch darunter, bis herab zu — 1° 46′). $n_{D20°}$ 1,45742 bis 1,46529; S. Z. bis 0,9; Estergehalt 30 bis 62 % (bei 28 Ölen dreimal darunter, bis herab zu 10,5 %); vereinzelt löslich in 2—3 Volumen 70 %igen Alkohols, gewöhnlich aber noch nicht völlig löslich in 10 Volumen; meist löslich in 1—2 Volumen 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz event. Opalescenz. Einzelne esterreiche Öle (um 50 % herum) waren selbst in 10 Volumen 80 %igen Alkohols noch nicht völlig löslich.

Mehrere von B. Augustin und J. Kárpáti[1]) dargestellte Öle hatten folgende Eigenschaften: 1. Öl aus Buda, $d_{15°}$ 0,876, Estergehalt 34 %, Farbe hellcitronengelb. 2. Öl aus Gödöllö, $d_{15°}$ 0,884, Estergehalt 17 %, Farbe kaum wahrnehmbar gelb. Der Geruch der Öle aus Buda war viel stärker als der der Öle aus Gödöllö.

Das aus Anbauversuchen in Mittelungarn stammende Öl hatte einen angenehmen, krautigen Geruch, erreichte aber nicht die Qualität des französischen Öls und zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,882 bis 0,885, α_D — 5° 1′ bis — 5° 30′, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, Estergehalt 23,5 bis 26,13 %[2]).

VERSCHIEDENE ÖLE. Ein Öl von auf der Insel Lissa (Dalmatien) in einer Höhe von 900 m kultiviertem Lavendel hatte folgende Eigenschaften: d 0,890, α_D — 10°, Estergehalt 57,1 %, löslich in 3 Volumen 70 %igen Alkohols[3]). Wie dem Verfasser des Artikels aus Dalmatien berichtet worden war, enthielten zwei weitere Lavendelöle, die von in 250 und 500 m Höhe gewachsenen Pflanzen stammten, 43 und 49 % Ester.

Ein noch höherer Estergehalt, nämlich 61,6 %, ist an einem aus trocknen Blüten in Comisa (Insel Lissa) gewonnenen Öl beobachtet worden. Es hatte die Konstanten: d 0,899, α_D — 8° 30′, löslich in 4 Vol. 70 %igen Alkohols[4]).

Durch Wasserdestillation (über freiem Feuer) von Lavendel, der in Griechenland am Pilion bei Volos kultiviert worden war, gewann J. Gasopoulos[5]) etwa 0,7 % ätherisches Öl mit den Konstanten: d 0,881 bis 0,889, α_D — 4 bis — 8°, n_D 1,460 bis 1,4621, Esterzahl 83 bis 100, Linalylacetat 30 bis 35 %.

---

[1]) Herba = Naptár az **1923**, évre, Budapest **1922**, S. 76.
[2]) M. Fölsch, Riechstoffindustrie **1927**, 243.
[3]) Perfum. Record **4** (1913), 153.
[4]) Ebenda **5** (1914), 130.
[5]) Arch. der Pharm. **265** (1927), 43.

Zusammensetzung. Nach den älteren Arbeiten von Th. de Saussure[1]), J. L. Proust und M. J. Dumas[2]) mußte der gewöhnliche Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$, als ein normaler Bestandteil des Lavendelöls angesehen werden. Da aber spätere Untersuchungen gezeigt haben, daß das Öl von *Lavandula vera* DC. keinen Campher enthält, so beziehen sich jene Angaben augenscheinlich auf Öle andrer Lavendelarten, und zwar wahrscheinlich auf Spiköl.

Auch die von A. Lallemand[3]) und von G. Bruylants[4]) erhaltenen Resultate lassen sich mit den neueren Untersuchungen zum Teil nicht in Einklang bringen.

Lallemand fand einen linksdrehenden, von 200 bis 210° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (?) und beobachtete zuerst das Vorkommen von Estern im Lavendelöle. Nach Bruylants enthält das Öl ein bei 162° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, das ein festes Monochlorhydrat lieferte. Den Hauptbestandteil (45 %) soll ein dünnflüssiges Öl bilden, dessen Zusammensetzung die eines Gemisches von Borneol, $C_{10}H_{18}O$, und Campher, $C_{10}H_{16}O$, ist. Beim Abkühlen auf — 25° schieden sich keine festen Anteile aus; bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde gewöhnlicher Campher erhalten.

Die erste Untersuchung des französischen Lavendelöls, bei der moderne Hilfsmittel angewandt wurden, haben J. Bertram und H. Walbaum[5]) ausgeführt. Nach ihr bildet den Hauptbestandteil des Öls l-Linalylacetat, das in Mengen von 30 bis 60 % vorkommt. Neben dem Essigsäureester des Linalools sind die Ester der Buttersäure (Analyse des Silbersalzes)[6]) und Valeriansäure sowie Capronsäure (Analyse des Silbersalzes)[7]) in geringen Mengen zugegen. Ameisensäure war jedoch nicht nachweisbar. Linalool ist im Lavendelöl nicht nur als Ester, sondern auch in freiem Zustand vorhanden.

---

[1]) Ann. Chim. et Phys. II. **4** (1817), 318; II. **13** (1820), 273; II. **49** (1832), 225; Liebigs Annalen **3** (1832), 163.

[2]) Liebigs Annalen **6** (1833), 248.

[3]) Ebenda **114** (1860), 198.

[4]) Journ. de Pharm. et Chim. IV. **30** (1879), 139; Chem. Zentralbl. **1879**, 616.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **45** (1892), 590.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 60.

[7]) Ebenda April **1903**, 44.

Während ein von der Firma Schimmel & Co. aus getrockneten Blüten destilliertes Öl kein Pinen enthielt, wurde in dem von 160 bis 170° siedenden Vorlauf einer größeren Menge französischen Öls sehr wenig α-Pinen (Pinennitrosochlorid Smp. 102°; Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°) gefunden. Cineol ist ebenfalls nur spurenweise vertreten. Es war in einem Falle nur nachweisbar (Bromwasserstoffverbindung; Jodolreaktion), nachdem das in der betreffenden Fraktion enthaltene Linalool durch Erwärmen mit Ameisensäure zerstört worden war[1]).

Später sind im Laboratorium von Schimmel & Co. nochmals 4 französische Lavendelöle von verschiedenem Estergehalt auf Cineol geprüft und zu dem Zweck mit 50%iger Resorcinlösung ausgeschüttelt worden. Dabei gingen in Lösung:

von 30 %igem Lavendelöl	49 %	von 40 %igem Lavendelöl	30 %
„ 35 % „ „	38 %	„ 50 % „ „	23 %

Der nicht an Resorcin gegangene Anteil roch ausgesprochen nach Linalylacetat. Der von Resorcin aufgenommene Ölanteil wurde aus der Lösung durch Destillation mit Wasserdampf wieder abgeschieden. Cineolgeruch konnte bei keinem der 4 Destillate mit Sicherheit erkannt werden. Auch reagierten sie nicht mit Jodol, so daß höchstens Spuren von Cineol zugegen sein konnten.

Lassen sich aus einem Lavendelöl größere Quantitäten Pinen isolieren, so ist der Verdacht der Terpentinölverfälschung berechtigt, besonders wenn er durch die Bestimmung des Estergehalts, des spez. Gewichts, der optischen Drehung und der Löslichkeit in 70%igem Alkohol gestützt wird. Andrerseits deutet ein größerer Cineolgehalt im französischen Öl auf Verfälschung mit Spiköl hin.

Das Linalool wird im Lavendelöl von einem zweiten Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dem Geraniol, begleitet. Beim Behandeln des unter 13 mm Druck bei 110 bis 120° siedenden Anteils des Lavendelöls ließ sich mit Hilfe von Chlorcalcium ein Öl abscheiden, aus dem das Diphenylurethan des Geraniols vom Smp. 82° erhalten wurde[2]). Der Alkohol findet sich sowohl frei als auch als Ester der Essig-, Butter-, Valerian- und Capronsäure im Öl[3]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 25.

[2]) Ebenda April 1898, 32.

[3]) Ebenda April 1903, 44.

Über den Gehalt des Lavendelöls an freien und gebundenen Alkoholen siehe unter „Entwicklung des Öls in der Pflanze" auf S. 640 und unter „Eigenschaften" auf S. 655.

Ein für den Geruch nicht unwichtiger Körper ist das Cumarin (Smp. 68,5 bis 69,5°), das im Jahre 1900 von Schimmel & Co.[1]) in dem Öl aufgefunden wurde. Von weiteren Bestandteilen sind im Laufe der Zeit noch eine ganze Anzahl von Schimmel & Co. nachgewiesen worden.

Im Vorlauf finden sich Furfurol[2]) (Reaktion mit salzsaurem Anilin) und ein wahrscheinlich mit Valeraldehyd[3]) identischer Aldehyd, ein Alkohol von den Eigenschaften des Amylalkohols[3]) (Sdp. 129 bis 133°; Smp. des Phenylurethans 39 bis 41°, wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Isomerer)[4]) und das durch seinen erfrischenden Geruch ausgezeichnete Äthyl-n-amylketon (Semicarbazon, Smp. 117 bis 117,5°; Oxydation zu Capronsäure)[5]), das im Öl nur zu 0,2 % enthalten ist.

d-Borneol[4]), auf dessen Vorkommen schon Bruylants hingewiesen hatte, ist sowohl frei als auch als Essigsäureester in dem Öl vorhanden; es wurde nachgewiesen durch Oxydation zu Campher (Oxim, Smp. 118 bis 119°).

Nach F. Elze[6]) enthält Lavendelöl Nerol (Tetrabromid, Smp. 118 bis 118,5°; Diphenylurethan, Smp. 50°) sowie Thymol (Smp. 50 bis 51°; Phenylurethan, Smp. 107 bis 107,5°; Nitrosoderivat, Smp. 160 bis 160,5°). Da ein von Schimmel & Co. aus Miltitzer Lavendel destilliertes Öl keine Spur Thymol enthielt[7]), so ist dies Phenol nicht als ein normaler Bestandteil anzusehen, vielmehr muß angenommen werden, daß es durch Mitdestillieren eines thymolhaltigen Krautes in das von Elze untersuchte Öl gekommen war.

Die Sesquiterpenfraktion des Lavendelöls besteht aus Caryophyllen (Caryophyllenalkohol, Smp. 93 bis 93,5°; Phenylurethan, Smp. 136 bis 137°)[8]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 40; April **1903**, 44.
[2]) Ebenda Oktober **1903**, 44.
[3]) Ebenda April **1903**, 41.
[4]) Ebenda Oktober **1903**, 42.
[5]) Ebenda April **1903**, 41; Oktober **1903**, 44.
[6]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 1029.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 27.
[8]) Ebenda April **1913**, 66.

Ein Bestandteil des Lavendelextraktöls ist, wie A. Kaufmann und F. Kjelsberg[1]) gefunden haben, Umbelliferonmethyläther, $C_{10}H_8O_3$ (4-Methoxycumarin, Smp. 117 bis 118°). In einem „absoluten" Öl waren 4,5 % davon enthalten, während sich bei einem von A. St. Pfau[2]) untersuchten „konkreten" Lavendelöl 2,5 % dieses Äthers als Kristalle absetzten.

Über die Mengenverhältnisse des in verschiedenen Lavendelprodukten vorkommenden Cumarins und Umbelliferon-methyläthers unterrichtet eine Arbeit von A. Ellmer[3]). Aus einem destillierten Lavendelöl (Barrême) isolierte der Verfasser nach dem unten angegebenen Verfahren durch Ausschütteln mit kaltgesättigter, wäßriger Barythydratlösung 0,8 % Cumarin. Aus 1000 kg Lavendel würde man demnach bei einer Ölausbeute von 0,8 % 64 g Cumarin erhalten. Andrerseits wurden aus einem durch Alkoholauswaschungen gewonnenen Extraktöl 3,4 % Cumarin (Smp. 69°) und 0,9 % Umbelliferon-methyläther (Smp. 117,5°) isoliert. Demzufolge sind in 1000 kg Lavendel 227 g Cumarin und mindestens 60 g Umbelliferon-methyläther enthalten. Ein andres konkretes (nicht mit Alkohol behandeltes) Benzolextraktöl enthielt mindestens 5 % Umbelliferon-methyläther. (Letzterer ist in Alkohol weniger leicht löslich als in Benzol.) — Der im Vergleich zu den destillierten Lavendelölen mindestens um das Vierfache höhere Cumaringehalt der Extraktöle läßt sich nach Ellmer mit der Annahme erklären, daß während der Extraktion der Pflanze noch ständig Cumaringlucosid gespalten und Cumarin frei wird. Bei der Destillation hingegen werden die in der Pflanze vorhandenen Fermente sofort zerstört, und nur das gerade vorhandene freie Cumarin geht mit dem Öl über. Hierin liegt auch eine Erklärung für den von dem Ausgangsmaterial abweichenden Geruch der Extraktöle. —

Der Gang der vom Verfasser ausgearbeiteten, allgemein anwendbaren Methode zur quantitativen Isolierung von Cumarin und Umbelliferon-methyläther aus ätherischen Ölen ist etwa folgender: Das Öl wird in dem gleichen Vol. Methylalkohol gelöst, möglichst auf 0° abgekühlt und mit Normalkalilauge zur Abscheidung der freien Säuren unter Anwendung von Phenolphthalein sehr schnell auf rot titriert. Die Lösung wird sofort mit Äther und Eiswasser, die abgetrennte Ätherlösung dreimal eine Stunde lang mit konzentrierter Barythydratlösung geschüttelt. Man scheidet dann die Lactone aus den vereinigten Lösungen mit verdünnter Salzsäure ab, nimmt sie mit Äther auf und gewinnt sie hieraus[4]).

In einer der französischen Lavendelölindustrie gewidmeten Nummer der „Parfumerie moderne"[5]) findet sich eine Bemerkung,

---

[1]) Parfum. moderne **20** (1927), 108.

[2]) Perfum. Record **18** (1927), 205.

[3]) Riechstoffindustrie **1927**, 206.

[4]) Einzelheiten über die Trennung von Cumarin und Umbelliferon-methyläther werden nicht angegeben.

[5]) Parfum. moderne **19** (1926), 149.

daß echtes Lavendelöl kein Linalylacetat, sondern vor allem Linalylbutyrat enthalte. Ferner behauptet G. Dalton[1]) in einem Artikel über moderne Verfälschungen, daß die Gegenwart von Essigsäureestern im Lavendelöl ohne weiteres als ein Anzeichen einer Verfälschung angesehen werden könne. Lavendelöl enthalte keine Acetate, vielmehr vor allem Linalylbutyrat und geringe Mengen von Propionat und Estern höherer Alkohole.

Diese allen bisherigen Erfahrungen widersprechenden und durch keine exakten Beweise gestützten Behauptungen veranlaßten bald verschiedene Interessenten, französisches Lavendelöl erneut zu untersuchen. A. Chiris[2]) analysierte je ein in Barrême und Puberclaire destilliertes Lavendelöl und wies unter Zerlegung des Untersuchungsmaterials in einzelne Fraktionen eindeutig (Analyse der Silbersalze) nach, daß diese Öle in der Hauptsache Acetate enthielten. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen P. Langlais und J. Goby[3]) bei der Untersuchung von Lavendelölen aus Apt, La Malle und Castellane und auch J. Dupont und L. Labaune[4]), die ein 1926 von Roure-Bertrand Fils destilliertes Lavendelöl untersuchten. P. Langlais, J. Goby und A. Reclaire[5]) gewannen die Estersäuren des Lavendelöls als Kalisalze und stellten fest, daß von den in Freiheit gesetzten Säuren 94 % aus Essigsäure bestanden.

Daß auch die Ester des Extraktöls hauptsächlich Acetate sind, ist von C. Kleber[6]) nochmal besonders dargetan worden.

Im Anschluß an diese Veröffentlichungen über den Estergehalt des Lavendelöls teilen A. Kaufmann und F. Kjelsberg[7]) mit, daß sie ein 97,86 %iges Linalylbutyrat (d_{15° 0,8970; $[\alpha]_{D20^\circ}$ —10,02°; n_{D20° 1,4518) und ein 94,49 %iges Linalylisobutyrat (d_{15° 0,8926; $[\alpha]_{D20^\circ}$ —11,89°; n_{D20° 1,4487) darstellten. Sie geben ferner an, daß sich Linalylformiat und -acetat viel leichter verseifen ließen als das Butyrat und das Isobutyrat. In 50 %igen Lösungen waren das Formiat und das Acetat nach 20 Minuten, das Butyrat nach 4 Stunden und das Isobutyrat erst nach 8 Stunden ungefähr völlig verseift. Echtes destilliertes Lavendelöl zeigte nach einer Verseifungsdauer von 20 Minuten einen

---

1) Perfum. Record **17** (1926), 433.

2) Les Parfums de France **4** (1926), 358.

3) Perfum. Record **17** (1926), 520.

4) Rev. des Marques de la Parf. et de la Sav. **4** (1926), 609.

5) Perfum. Record **18** (1927), 47.

6) Americ. Perfumer **21** (1927), 680; **22** (1927), 275.

7) Parfum. moderne **20** (1927), 108.

Estergehalt von 50,6 %, nach einer Verseifungsdauer von 8 Stunden einen Estergehalt von 51,7 %. Dieser Versuch beweist indirekt, daß destilliertes Lavendelöl u. a. nur sehr geringe Mengen Linalylbutyrat und in der Hauptsache Linalylacetat enthält.

Einem Artikel von P. Rovesti[1]) über die Kultur des Lavendels in den italienischen Seealpen sind folgende Angaben über das Mengenverhältnis von Linalylacetat und -butyrat (bestimmt durch die verschiedenen Verseifungsgeschwindigkeiten) in den Lavendelölen verschiedener Vegetationsperioden entnommen. Der Gehalt an Linalylacetat erreichte sein Maximum (35,6 %) in einem Öl, das aus voll entwickelten, zum Teil bereits abzufallen beginnenden Blüten (9. August) gewonnen war, um mit der weiteren Entwicklung der Blüte wieder zu sinken (30 % am 20. August). Andrerseits nahm der Gehalt der Öle an Linalylbutyrat ständig zu, von 0,38 % (beginnende Blüte am 1. August) auf 2,49 % (reife Blüten am 9. August) bis auf 6,18 % (verwelkende Blüten am 20. August). Der Gehalt der Öle an freiem Alkohol fiel vom ersten Aufblühen der Knospen (22. Juli) bis zur vollen Blüte (9. August) von 51,31 % auf 46,5 % und blieb von da an annähernd konstant. Äußerlich machte sich die verschiedene Zusammensetzung der Öle einzelner Vegetationsstadien schon durch Geruch und Farbe bemerkbar. Der Geruch der Öle wurde immer süßlicher und verlor immer mehr die lavendelartige Nuance, die Farbe wurde gelb bis bräunlichgelb, je weiter die Entwicklung der Blüte fortschritt.

Zum Schluß sei noch eine Erscheinung erwähnt, die mehrfach im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) bei der Untersuchung von Lavendelöl beobachtet worden ist. Es ist dies das gleichzeitige Auftreten des Geruchs nach Formaldehyd und der Bildung einer gallertartigen, klebrigen Substanz beim Destillieren der Fraktionen vom Sdp. 78 bis 90° (5 mm), 195 bis 215° (bei gewöhnlichem Druck); für dies Verhalten konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

Das englische Lavendelöl ist von F. W. Semmler und F. Tiemann[3]) untersucht worden. Aus dem Vorlauf dieses Öls

---

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **10** (1928), 203.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 44.

[3]) Berl. Berichte **25** (1892), 1186.

erhielten sie ein bei 105° schmelzendes Tetrabromid, wodurch die Anwesenheit von Limonen dargetan ist. Die von 85 bis 91° (15 mm) siedende Fraktion bestand aus l-Linalool, die von 97 bis 105° siedende aus l-Linalylacetat. In den zuletzt übergehenden Anteilen wurde ein nicht näher untersuchtes Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, gefunden. Das englische Lavendelöl ist vom französischen durch seinen größeren Reichtum an Cineol sowie durch seinen viel geringeren, nur etwa 5 bis 10 % betragenden Estergehalt verschieden.

Ein sizilianisches Lavendelöl, dessen Konstanten auf S. 657 unter „Eigenschaften" aufgeführt sind, ist von G. Pellini und V. Morani[1]) untersucht worden. Im Geruch ähnelte das Öl dem englischen Lavendelöl und dem Spiköl. Die Autoren zerlegten das Öl durch fraktionierte Destillation bei 18 mm Druck in 9 Fraktionen und stellten dabei die Anwesenheit folgender Bestandteile fest: Furfurol (mit Anilinacetat Rotfärbung), Cineol 21,24 % (Resorcinmethode[2]); Jodolverbindung, Smp. 111 bis 112°), viel freies l-Linalool (nach Oxydation zu Citral, α-Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 199 bis 200°), kleine Mengen d-Borneol, Smp. 204 bis 205°, höhere Ester, vielleicht auch Sesquiterpene. Demnach unterscheidet sich das sizilianische Öl von den meisten andern Lavendelölen. Den hohen Cineolgehalt hat es mit dem englischen, den hohen Gehalt an freien Alkoholen, Linalool und Borneol, mit dem spanischen Lavendelöl gemeinsam.

LAVENDELEXTRAKT. Neuerdings wird aus Lavendelblüten mit Hilfe von flüchtigen Lösungsmitteln, besonders von Benzol, ein Extrakt, „Lavande concrète" oder „Essence concrète Lavande", hergestellt, das sich großer Beliebtheit erfreut. Es ist von weicher, salbenartiger Konsistenz und gelblicher bis grüner Farbe. Die Untersuchung von 10 Extrakten durch H. Walbaum und A. Rosenthal[3]) ergab die Säurezahl 5,6 bis 28 und die Esterzahl 95,2 bis 126,0, im Durchschnitt S. Z. 15,4, E. Z. 107,0.

---

[1]) Annali di chimica applicata 13 (1923), 97.

[2]) Die Resorcinmethode läßt nur dann quantitativ die vorhandene Menge Cineol erkennen, wenn die feste Cineol-Resorcinverbindung isoliert wurde. S. Bd. I, S. 768.

[3]) Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. 1929, 193.

Das Extrakt enthält Ester des Linalools, und zwar hauptsächlich Acetate[1]), Cumarin[1]), Umbelliferon-methyläther[2]), Cumarsäure (Smp. 207°)[3]), Cedren (Cedrenglykol, Smp. 150°)[3])[4]) und Chlorophyll[3]). Über das Verhältnis von Cumarin zu Umbelliferon-methyläther im Extraktöl siehe unter „Zusammensetzung“ auf S. 662.

Prüfung und Wertbestimmung. Der Wert des Lavendelöls hängt von seinem Gehalt an Linalylacetat ab. Wenn auch der Ester selbst nicht allein für die Güte des Öls maßgebend ist, so stehen doch immer die Feinheit und der Handelswert des Öls im direkten Verhältnis zur Menge des vorhandenen Esters, vorausgesetzt natürlich, daß das Öl ein normales Destillat ist, dem nicht etwa von sorgloser Herstellung ein brenzliger Geruch anhaftet. Ein solcher Fall wäre aber sehr unwahrscheinlich, da durch unrationell ausgeführte Destillation ein Teil des Esters zerstört wird. Deshalb muß ein sorgfältig gewonnenes Öl auch stets einen verhältnismäßig hohen Estergehalt zeigen. Wird beim Destillieren das Linalylacetat teilweise zersetzt, so wirkt die freigewordene Säure zerstörend auf das Linalool ein und beeinträchtigt auch hierdurch das Aroma in merklicher Weise.

Durch Verfälschungen wird der Estergehalt meist erniedrigt. Es ist deshalb sowohl bei der Prüfung wie bei der Wertbestimmung die quantitative Verseifung unbedingt erforderlich.

Bei der Prüfung auf fremde Zusätze sind spez. Gewicht, Drehungsvermögen und Löslichkeit in 70%igem Alkohol heranzuziehen.

Die häufigsten Verfälschungsmittel waren früher Terpentinöl, Cedernholzöl und Spiköl. Terpentinöl verringert Estergehalt und Löslichkeit in 70%igem Alkohol, erniedrigt das spez. Gewicht und kann als Pinen (vgl. unter Zusammensetzung) ohne besondere Schwierigkeiten nachgewiesen werden. Cedernöl beeinflußt gleichfalls die Löslichkeit und den Estergehalt, während Spiköl nur den Estergehalt herabdrückt. Außerdem ist Spiköl durch

[1]) C. Kleber, Americ. Perfumer **21** (1927), 680; **22** (1927), 275.

[2]) A. St. Pfau, Perfum. Record **18** (1927), 205.

[3]) Y. Volmar u. O. Thurkauf, Journ. de Pharm. et Chim. VIII. **10** (1929), 199; Chem. Zentralbl. **1929**, II. 3190.

[4]) Cedrenglykol schmilzt bei 160, bzw. 167,5 bis 168°. S. Bd. I, S. 394.

seinen größeren Reichtum an Cineol und durch seinen Gehalt an d-Campher unterschieden.

Viel gefährlicher, weil schwerer nachweisbar, als die genannten Substanzen sind Zusätze solcher Mittel, die den Linalylacetatgehalt des Öls scheinbar erhöhen. Es sind dies Terpinyl- und Glycerinacetat sowie die Äthylester der Phthal-, Bernstein-, Oxal-, Wein-, Citronen- und Laurinsäure. Der Analysengang zu ihrem Nachweis ist im I. Band, S. 792 bis 806 genau beschrieben, und es braucht deshalb hier nur darauf hingewiesen zu werden. Reine Lavendelöle zeigen bei der fraktionierten Verseifung eine Differenz der Esterzahlen von höchstens 4, während die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl II im allgemeinen nicht über 5 ist. Etwas größere Differenzen können auch mit einer Verharzung zusammenhängen, in zweifelhaften Fällen sind die Prüfungen an dem mit Wasserdampf rektifizierten Öl zu wiederholen.

Gelegentlich sind auch noch andre Fälschungen des Lavendelöls bekannt geworden. Sie alle einzeln aufzuführen, würde zu weit führen; es möge daher genügen, sie in der folgenden Literaturzusammenstellung mit anzugeben.

Es wurden von fremden Zusätzen im Lavendelöl bisher gefunden: Harz (Kolophonium?), Terpentinöl, Spiköl, spanisches Salbei- oder Lavendelöl, Rosmarinöl, Benzoesäure, Salicylsäure, Bernsteinsäureester, Citronensäureester, Glycerinacetat, Terpinylacetat, Kokosäther, Phthalsäureester, Spiritus, Petroleum, Terpineol, Laurinsäureester, Kokosfettsäureester usw.[1]).

1069. Spiköl.

Oleum Spicae. — Essence d'Aspic. — Oil of Spike.

Herkunft. *Lavandula spica* DC. (*Lavandula spica* var. *β*. L.; *Lavandula vulgaris β*. Lam.; *Lavandula latifolia* Vill.), Spik-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 41; Oktober **1905**, 39; Oktober **1904**, 51; April **1908**, 59; April **1902**, 39; E. Weber, Chem.-Ztg. **26** (1902), 875. Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 25; April **1905**, 52, 53, 54. C. T. Bennett, Chemist and Druggist **69** (1906), 691. Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 74. P. Jeancard u. C. Satie, Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 155. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 57; Oktober **1912**, 77. F. Delphin, Svensk Farmaceutisk Tidskrift **1908**, Nr. 22; **1912**, Nr. 5; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 78. Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 77; **1919**, 36; **1920**, 38 bis 40; **1921**, 41; **1922**, 41; **1923**, 48; **1924**, 55; **1926**, 67; **1927**, 64; **1928**, 62.

lavendel, bewohnt das westliche Mittelmeergebiet, östlich bis Süd- und Mittelitalien und Dalmatien. Er wächst in Südfrankreich in den unteren Regionen bis höchstens zu 700 m Höhe, wo *Lavandula vera* DC. erst beginnt, und ist besonders häufig in Spanien anzutreffen.

Die Spikpflanze (französisch: lavande mâle, grande lavande, spic oder aspic) ist größer als Lavendel. Die Stengel sind oft mehrfach verzweigt und erreichen eine Länge bis zu 80 und 90 cm. Die Deckblätter der Blüten sind lineal und ebenso lang wie der Kelch, der weißlich ist. Die Pflanze wächst in niedrigeren Höhenlagen auf trocknen, sonnigen, geschützten Abhängen[1]. Sie ist von kräftigem Bau und stellt an das Gelände keine besonderen Ansprüche, bevorzugt aber einen tiefen, am besten alluvialen Boden, da ihre Pfahlwurzeln gern 30 bis 40 cm tief gehen. Die Spikblüten kommen etwa 3 Wochen später zur vollen Entwicklung als Lavendel, nämlich gegen Ende August. Wegen des höheren Wuchses ist die Ernte weniger mühsam als bei Lavendel, andrerseits ist bei Spik weniger Neigung vorhanden, sich auf dem Gelände auszubreiten, so daß sich die einzelne Pflanze gut entwickeln kann und von langer Lebensdauer ist. Erwähnt sei auch, daß der strenge Geruch der Blüten und der bittere Geschmack der Blätter die Spikpflanze davor schützt, daß sie von dem weidenden Vieh gefressen wird.

Nach L. Lamothe[2] kennt man in Frankreich vom Spiklavendel folgende Varietäten: *Lavandula tomentosa* (mit großen und mit einem weißlichen Flaum bedeckten Blättern), ferner in den Alpes-Maritimes, besonders in Hérault, *Lavandula latifolia erigens* Jord. et Fourr., in Bouches-du-Rhône *Lavandula latifolia inclinans* mit langer und an der Spitze umgebogener Ähre und *Lavandula latifolia interrupta* Jord. et Fourr. (mit verlängerter und an der Basis unterbrochener Ähre). Spiklavendel gibt mit *Lavandula fragrans* den „Lavandin", „grosse Lavande" oder *„Badasso"* genannten Bastard *Lavandula fragrans latifolia.*

Kulturen von Spik sind bisher noch nicht versucht worden, obgleich das bei der Genügsamkeit der Pflanze leicht und mühelos geschehen könnte; es dürfte aber auch kaum lohnen, Spik anzubauen, wo andre Kulturen angelegt werden können.

---

[1] L. Lamothe, Lavande et Spic. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908.
[2] Parfum. moderne **19** (1926), 17.

Über die Verbreitung des Spiks in Frankreich gibt die bei Lavendelöl auf S. 640/641 beigegebene Karte Aufschluß.

In Spanien kommt der Spik in weit ausgedehnten Gebieten vor[1]), aber nicht überall wird auch das Öl hergestellt. Die Provinzen, in denen die Öldestillation betrieben wird, sind unter „Gewinnung" aufgeführt.

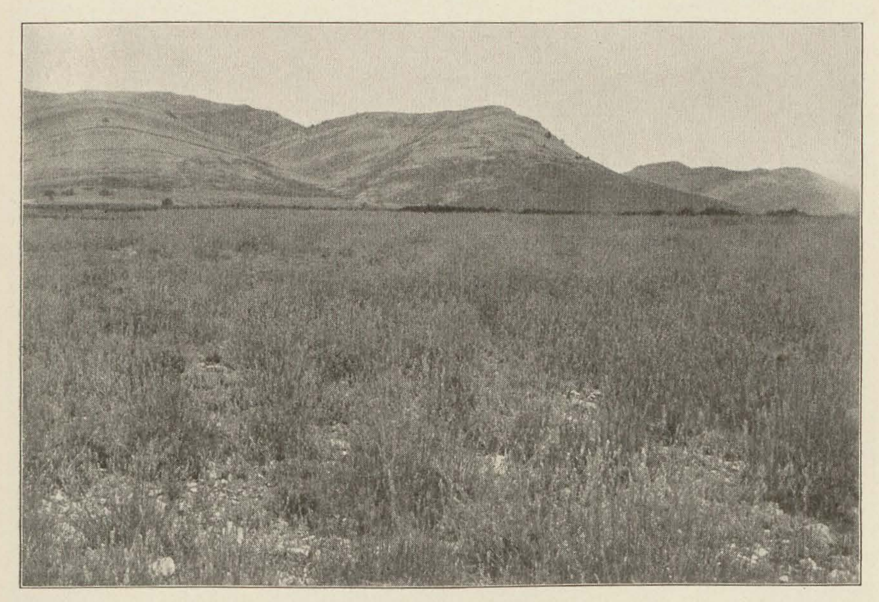


Fig. 42.

Spik-Lavendelheide in Spanien.

Gewinnung. Das Öl wird in Südfrankreich in derselben Weise gewonnen wie Lavendelöl, und zwar in der Regel durch Wasserdestillation über freiem Feuer. Die Ausbeute soll hierbei nur 0,5 bis 0,62 %[2]) betragen, bei Dampfdestillation kann aber über 1 % erhalten werden.

Zum Vergleich beider Destillationsarten haben Schimmel & Co.[3]) in Südfrankreich Spik sowohl über freiem Feuer als

---

[1]) M. Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel. Leipzig, W. Engelmann 1896.

[2]) Laval, Journ. de Pharm. et Chim. V. 13 (1886), 599.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 120.

auch mit Wasserdampf destilliert. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	d_{15°	α_D	α_D der ersten 10 %	E. Z.	Löslichkeit in Alkohol von 60 %	65 %	70 %
1. Dampf-[1]) destillation	0,9075	−0° 49′	+3° 16′	7,0	nicht löslich in 20 Vol.	1:3,3 Vol.	1:2 Vol.
2. Wasser-[2]) destillation	0,9078	+0° 42′	+3° 7′	9,4	1:6,5 bis 7 Vol.	1:3,3 bis 4 Vol.	1:2 Vol.
3. „	0,9050	−0° 28′	+1° 40′	5,1	1:6 bis 7 Vol.	1:3,5 Vol.	1:2 Vol.
4. „	0,9054	−0° 26′	+2° 1′	6,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.
5. „	0,9058	−0° 45′	+2° 44′	10,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.
6. „	0,9052	−0° 43′	+2° 30′	11,1	1:8 Vol.	1:3 bis 3,5 Vol.	1:2 Vol.

Der dabei beobachtete Unterschied in der Löslichkeit ist, wie ersichtlich, auf die Destillationsart zurückzuführen. Während sich nämlich alle durch Wasserdestillation gewonnenen Öle schon in 60 %igem Alkohol lösen, ist dies bei den mit Dampf destillierten nicht der Fall. Eine weniger gute Löslichkeit ist aber auch bei andern, und zwar über freiem Feuer destillierten Ölen zu beobachten. Dieser Mangel ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß andre Pflanzen, wie *Satureia montana* L., *Calamintha officinalis* Moench, *Sideritis romana* L., *Teucrium polium* L. usw., mitdestilliert werden[3]).

In Spanien wird das Spiköl, wie E. Günther[4]) aus eigener Anschauung berichtet, in den dort üblichen Wanderdestillationsapparaten in drei verschiedenen Qualitäten, die sich auch in ihren Konstanten unterscheiden, hergestellt. Auf welche Ursachen diese Verschiedenheiten zurückzuführen sind, ist unbekannt. Vielleicht spielen dabei für Spanien noch unerforschte Varietäten der Spikpflanze eine Rolle (man kennt solche in Südfrankreich, s. unter „Herkunft"), möglicherweise sind aber auch klimatische Verhältnisse und Bodenbeschaffenheit dafür verantwortlich zu machen, zumal die einzelnen Sorten aus verschiedenen Gegenden stammen. Man unterscheidet:

1. Öle der feinsten Qualität, die in großen Höhenlagen der inneren Provinzen Cuenca, Guadalajara und Soria hergestellt werden.

---

[1]) Ausbeute 1,1 %.

[2]) Ausbeute 0,98 %.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 115.

[4]) Spanish essential oils. Americ. Perfumer **24** (1929), 160.

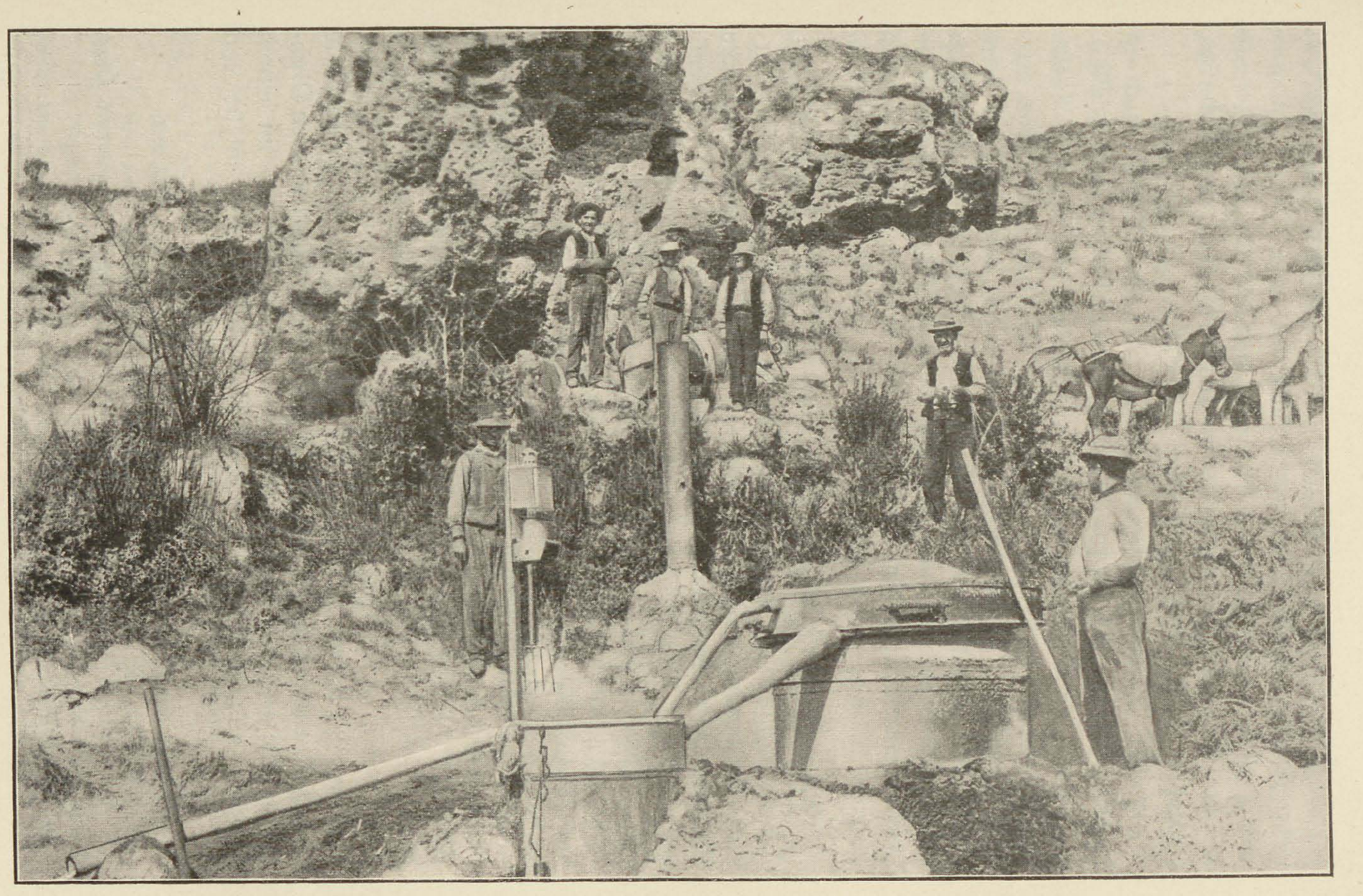


Fig. 43.
Spiköldestillation in Spanien.

2. Öle von mittlerer Beschaffenheit; sie werden destilliert in Granada, Teruel, Nord-Jaén und Albacete.

3. Am wenigsten geschätzt sind die Öle der Hügelgelände an der Ostküste von Spanien in den Provinzen Jaén, Murcia, Castellón, Süd-Cuenca und Nord-Almeria.

Außer in den genannten Provinzen wird Spiköl auch in Huesca, Lerida, Tarragona, Valencia und Alicante hergestellt[1]).

Der Destillationsbetrieb läuft ununterbrochen Tag und Nacht. Eine Blasenfüllung — 340 bis 450 kg — ist in 3 Stunden ausdestilliert. Die Ölausbeute, die stark von der feuchten oder trocknen Beschaffenheit des Krautes beeinflußt wird, beträgt im Durchschnitt etwa 0,8 %. Beim Ankauf der Pflanzen achten die Destillateure darauf, daß keine anderen Kräuter, wie Salbei und Rosmarin, beigemengt sind.

Produktion. Über die Höhe der Produktion sind zuverlässige Zahlen nicht zu erlangen. Für Frankreich nimmt man eine jährliche Erzeugung von 25 000 kg an. Die Schätzungen über die Gewinnung in Spanien gehen weit auseinander. Nach Schimmel & Co.[2]) beläuft sie sich auf 75 000 bis 80 000 kg oder auf 100 000 bis 110 000 kg, nach Zander[3]) auf 120 000 bis 150 000 kg, während Günther[4]) glaubt, daß die Produktion in guten Jahren auf 250 000 kg gesteigert werden kann.

Eigenschaften. Spiköl ist eine gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit, deren Geruch gleichzeitig an Lavendel und Rosmarin erinnert. In Bezug auf das optische Drehungsvermögen ist folgendes zu bemerken: Es ist in der Regel rechts, doch ist auch gelegentlich an einwandfreien Ölen Linksdrehung beobachtet worden. So haben Schimmel & Co.[5]) in ihrer Fabrik in Barrême (Alpes-Maritimes, Südfrankreich) an selbst destillierten Ölen Drehungen bis $-0°49'$ (vgl. Tabelle auf S. 670), ebenso an einem Destillat aus spanischen getrockneten Blüten eine solche von

[1]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Adrian in Benicarló.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 96; **1929**, 90.

[3]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 46.

[4]) Americ. Perfumer **24** (1929), 160.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 120.

— 2° 20′ festgestellt[1]). Zwei zweifellos echte Dalmatiner Öle drehten — 0° 10′ und — 0° 53′[2]). Linksdrehende Spiköle können also rein sein, sind aber häufig verfälscht oder durch ähnliche Öle anderer botanischer Herkunft ersetzt.

FRANZÖSISCHES SPIKÖL. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,9176; α_D gewöhnlich rechts, bis + 6° 44′, ganz ausnahmsweise links, bis etwa — 2°; α_D der ersten 10 % des Destillats rechts, bis + 10° 40′, bald höher, bald niedriger als die ursprüngliche Drehung; $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,468; S. Z. bis etwa 2; E. Z. 3 bis 21, meist nicht über 10; E. Z. nach Actlg. 102 bis 122 = 30,4 bis 36,9 % $C_{10}H_{18}O$[3]); löslich in 1,7 bis 3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Gute, auf gewöhnliche Weise mit Wasser destillierte Öle lösen sich auch schon in 60 %igem Alkohol[4]) (5 bis 20 Vol.) oder in 65 %igem Alkohol[5]) (3 bis 5 Vol.).

Nach A. Birckenstock[6]) sollen die verschiedenen französischen Spik-Distrikte voneinander abweichende Öle liefern. Er unterscheidet 7 Gruppen: Ardèche, Hérault, Drôme, Gard, Basses-Alpes, Alpes-Maritimes und Var. Während die erste Gruppe seiner Ansicht nach den eigentlichen Spiktypus bildet und Öle von folgenden Eigenschaften liefert: $d_{15°}$ 0,918 bis 0,921, α_D + 7° 48′ bis + 9° 36′[7]), α_D der ersten 10 % des Destillats + 8 bis + 10°, Estergehalt 4 bis 5 %, Alkoholgehalt 21 %, löslich in 3 Vol. 67 %igen Alkohols, nähert sich die Gruppe „Var" dem Lavendeltypus: $d_{15°}$ 0,9035 bis 0,905; α_D — 1° 10′ bis ± 0; α_D der ersten 10 % des Destillats + 2°; Estergehalt 2 bis 3 %; Alkoholgehalt 20 bis 32 %; löslich in 5 bis 6 Vol. 60 %igen Alkohols. Die übrigen Gruppen stellen Zwischenstufen dar. Spezifisches Gewicht und Drehung werden also geringer, während Alkoholgehalt und Löslichkeit zunehmen; dabei tritt gleichzeitig eine Änderung in den alkoholartigen Bestandteilen ein, indem das beim Typus „Ardèche" stark vorherrschende Borneol nach dem Typus „Var" hin mehr und mehr durch Linalool und Geraniol ersetzt wird.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 85.

[2]) Ebenda Oktober **1911**, 84.

[3]) Auf die gewöhnliche Weise ohne Verdünnung acetyliert; da das Öl Linalool enthält, so würden bei Zusatz von Xylol (4 Teile) etwa 10 % höhere, d. h. richtigere Werte (vgl. Bd. I, S. 729) erhalten werden.

[4]) Die durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Öle scheinen weniger gut löslich zu sein (vgl. die Tabelle auf S. 670).

[5]) E. J. Parry u. C. T. Bennett, Chemist and Druggist **63** (1903), 1011.

[6]) Moniteur scientifique de Quesneville **1906**, 355; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 74.

[7]) Hiermit decken sich nicht die sonstigen Beobachtungen über Spiköl, nach denen sowohl spezifisches Gewicht als auch Drehung geringer sind. Siehe oben.

SPANISCHES SPIKÖL. Man kann die Eigenschaften des spanischen Spiköls im allgemeinen — abgesehen von einzelnen Ausnahmen — wie folgt annehmen: $d_{15°}$ 0,900 bis 0,922, α_D — 5° 45′ bis + 15° 47′, selten über + 8°, α_D der ersten 10 % des Destillats rechts, bis + 14°, gewöhnlich nicht über + 8°, vereinzelt auch schwach links bei ursprünglich linksdrehenden Ölen, $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,467, S. Z. bis 1,8, E. Z. 4,6 bis 26,5, meist unter 20, E. Z. nach Actlg. 84 bis 132 = 24,7 bis 40 % $C_{10}H_{18}O$[1]), löslich selten in 3 bis 4 Vol. 65 %igen, gewöhnlich in 1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung in vereinzelten Fällen schwach opalisierend.

Aus seinen in Spanien gemachten Erfahrungen zieht Günther folgende Schlüsse. Die feinsten Spiköle (vgl. die Einteilung in drei Gruppen unter „Gewinnung") besitzen die Eigenschaften: $d_{15°}$ um 0,900, α_D inaktiv oder links, bis — 5°, Estergehalt 2 bis 2,5 %, Gesamtalkoholgehalt 35 bis 40 %, löslich in 3 Vol. 65 %igem Alkohol. Öle geringerer Qualität haben die Konstanten: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,920, α_D schwach rechts bis + 10°, Estergehalt 2,5 bis 3,5 %, Gesamtalkoholgehalt 25 bis um 30 %, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Die nachstehende Tabelle zeigt die durchschnittlichen Werte für Dichte und Drehungsvermögen in den verschiedenen spanischen Provinzen[2]).

Albacete	Spez. Gewicht	0,903	bis	0,912;	Drehung	— 2°	bis	+ 4°
Huesca	„ „	0,902	„	0,903;	„	—	„	— 6°
Lerida	„ „	0,902	„	0,910;	„	— 6°	„	+ 5°
Tarragona	„ „	0,910	„	0,912;	„	+ 4°	„	+ 5°
Teruel	„ „	0,900	„	0,910;	„	— 3°	„	+ 3°
Castellón	„ „	0,905	„	0,915;	„	— 1°	„	+ 5°
Soria	„ „	0,903	„	0,910;	„	— 2°	„	+ 2°
Guadalajara	„ „	0,900	„	0,908;	„	—	„	— 5°
Cuenca	„ „	0,900	„	0,910;	„	—	„	— 5°
Valencia	„ „	0,902	„	0,910;	„	— 2°	„	+ 4°
Alicante	„ „	0,905	„	0,914;	„	—	„	+ 5°
Murcia	„ „	0,905	„	0,915;	„	+ 2°	„	+ 5°
Jaén und Granada .	„ „	0,900	„	0,910;	„	— 3°	„	+ 3°

Über spanische Öle berichtet auch D. B. Dorronsoro[3]).

Acht aus Albuñuelas, Valencia, Granada, Jaén und Murcia stammende Öle hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,903 bis 0,9161, $\alpha_{D15°}$ — 3° 28′ bis

[1]) Siehe Anm. 3 auf S. 673.
[2]) Nach freundlichen Angaben des Herrn Adrian in Benicarló.
[3]) Siehe Anm. 7 auf S. 614.

$+10^\circ 54'$, n_{D15° 1,4650 bis 1,4718, S. Z. 1,06 bis 3,2, E. Z. 5,32 bis 14,2, E. Z. nach Actlg. 90,3 bis 106,2, Linalylacetat 1,86 bis 4,97 %, Gesamtalkohol 26,5 bis 31,72 %, freier Alkohol 28,85 bis 27,95, löslich in 1,7 bis 2,2 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 2,7 bis 4,3 Vol. 65 %igen Alkohols.

Reine spanische Spiköle (ohne Beimischung von Salbei- oder Rosmarinöl) sind von E. Tedesko[1]) untersucht worden.

	Mit Dampf destilliert	Über freiem Feuer destilliert
d_{15°	0,9123	0,9090 und 0,9046
α_D	$+2,5^\circ$	$+1,8^\circ$ und $-2,25^\circ$
Löslich in . .	2,5 Vol. 70 %igen Alkohols	2 und 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols
	5 „ 65 %igen „	3,5 und 3 „ 65 %igen „
Alkoholgehalt	32,5 %	34 % und 38,5 % (als Borneol ber.)
Cineolgehalt .	35,4 %	33 % „ 28,5 % (nach Kleber und v. Rechenberg)

Ein der Firma Schimmel & Co.[2]) aus Spanien übersandter Posten Spikblüten, deren botanische Abstammung von *Lavandula spica* DC. durch eine besondere Untersuchung festgestellt worden war, lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 1,9 % eines bräunlichgelben Öls von folgenden Konstanten: d_{15° 0,9100, $\alpha_D -2^\circ 20'$, α_D der ersten 10 % des Destillats $+1^\circ 10'$, n_{D20° 1,46823, S. Z. 3,7, E. Z. 7,0. Das Öl löste sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr als 4 Vol. Lösungsmittel trat infolge von Paraffinabscheidung Opalescenz ein.

Zwei in Dalmatien hergestellte Öle hatten die Eigenschaften[3]): d_{15° 0,9033 und 0,9022, $\alpha_D -0^\circ 53'$ und $-0^\circ 10'$, α_D der ersten 10 % $+0^\circ 16'$ und $+2^\circ 14'$, S. Z. 0,9 und 0,9, E. Z. 5,6 und 5,4, löslich in 5 und in 4 Vol. 60 %igen und in 3 und 2 Vol. 70 %igen Alkohols.

Aus den frischen, blühenden Pflanzen von *Lavandula spica* DC., die man in Suchum (Kaukasus) gezogen hatte, gewannen B. N. Rutowski und N. N. Makarowa-Semljanskaja[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,7 bis 1,24 % ätherisches Öl. Zwei Muster hatten folgende Konstanten: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9067 und 0,9111, $\alpha_D +1,18^\circ$ und $+2,02^\circ$, n_{D20° 1,4660 und 1,4675, S. Z. 1,40 und 0,88, E. Z. 3,0 und 3,78, E. Z. nach Actlg. 86,07 und 108,25, Camphergehalt 12,4 und 25,5 %, Cineolgehalt (Resorcinmethode) 56,2 und 36 %. In dem zweiten Muster wurden noch nachgewiesen: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 101,5°), Linalool (Phenylurethan, Smp. 64 bis 65°) und Borneol (Smp. 199°).

Zusammensetzung. Der erste mit Sicherheit im Spiköl nachgewiesene Bestandteil ist der Campher[5]), ein Körper, der im echten Lavendelöl, wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, nicht

---

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **9** (1927), 197.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 85.

[3]) Ebenda 84.

[4]) Riechstoffindustrie **3** (1928), 28. Transactions of the scientific chem.-pharm. Inst. Nr. 19, Moskau **1928**, S. 174.

[5]) R. Kane, Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 163. — A. Lallemand, Liebigs Annalen **114** (1860), 198.

vorkommt, obwohl ihn die älteren Autoren gefunden haben wollen. Man wird deshalb wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß ein Teil der früheren Untersuchungen an Spiköl und nicht an Lavendelöl ausgeführt wurde. Außer Campher fand G. Bruylants[1]) auch noch Borneol im Spiköl.

Vollständig untersucht wurde das Öl teils von G. Bouchardat allein[2]), teils von ihm in Gemeinschaft mit R. Voiry[3]). Nach häufig wiederholtem Fraktionieren wurde eine unbedeutende Menge (0,2 bis 0,25 %) eines um 160° siedenden Öls erhalten, das beim Einleiten von Salzsäure ein festes, bei 129° schmelzendes Chlorhydrat lieferte. Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat wurde dieses größtenteils zerlegt und gab rechtsdrehendes, in der Kälte erstarrendes Camphen. Ob neben dem d-Camphen im Öle noch d-α-Pinen enthalten ist, konnte nicht sicher entschieden werden. Bouchardat glaubt den Teil des festen Chlorhydrats, der durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat nicht verändert wurde, für Pinenchlorhydrat ansprechen zu sollen. Die um 175° siedenden Anteile, etwa 10 % des Öls, erstarrten im Kältegemisch und bestanden aus Cineol, $C_{10}H_{18}O$, von dem sowohl die Salzsäureverbindung, wie das zinnoberrote Dibromid $C_{10}H_{18}OBr_2$ hergestellt wurden. Die im spanischen Öl aufgefundene Menge Cineol beträgt (siehe Eigenschaften) 28 bis 36 %.

Die um 200° übergehende Fraktion erwies sich als ein Gemisch von l-Linalool, d-Campher und d-Borneol.

Das Linalool (Sdp. 198 bis 199°; α_D — 16° 44′) wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Geranylacetat übergeführt. Das aus dem Campher hergestellte Campheroxim hatte alle Eigenschaften des aus gewöhnlichem Campher erhaltenen Oxims. Das Borneol drehte, nachdem es mit Hilfe von Benzoesäureanhydrid vom Campher getrennt war, ebenfalls rechts.

Spiköl enthält möglicherweise auch Terpineol, denn Bouchardat erhielt beim Einleiten von Salzsäure in die Fraktion vom Siedepunkt des Terpineols Dipentendichlorhydrat. Die Entstehung dieses Chlorhydrats ist jedoch nicht unbedingt auf Terpineol zurückzuführen, denn es könnte sich vielleicht

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1879**, 616.
[2]) Compt. rend. **117** (1893), 53 und 1094.
[3]) Ebenda **106** (1888), 551.

auch aus dem Linalool oder Geraniol gebildet haben. Das Geraniol ist aber bisher auch nicht einwandfrei nachgewiesen. Salzsäure lieferte mit den nach Geraniol riechenden, im Vakuum von 145 bis 160° siedenden Anteilen ein flüssiges Chlorhydrat von den Eigenschaften des Geranylchlorids[1]). Die Analyse des zuletzt übergehenden Öls vom Sdp. 250° gab auf $C_{15}H_{24}$ stimmende Zahlen, was auf ein Sesquiterpen schließen läßt.

Prüfung. Wegen der großen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Spiköle und der reichen Auswahl schwer nachweisbarer Zusätze ist die Feststellung von Verfälschungen selbst für den erfahrenen Untersuchungschemiker keine leichte Aufgabe. Zum Verschneiden von Spiköl werden benutzt: Terpentinöl, Fraktionen von spanischem Salbeiöl, von Campheröl oder Eucalyptusöl, oder Vorläufe von der Terpineolfabrikation.

1070. Lavandinöl.

Herkunft. Wo Lavendel mit Spik zusammen wächst, tritt Kreuzung zwischen beiden ein: „la lavande s'aspique", wie der Franzose sagt. Der meistens „lavandin"[2]) genannte Bastard (*Lavandula fragrans* × *latifolia* Chatenier; *L. Burnati* Briq.) ist in Südfrankreich noch unter verschiedenen andern Namen bekannt, wie lavande bâtarde, grosse lavande, badasse, spigoure usw. In der Entwicklung der Blüte ist er hinter dem eigentlichen Lavendel um etwa 14 Tage zurück, was mit seiner Eigenschaft als Bastard von Lavendel und Spik im Einklang steht, da letzterer noch später (Anfang September) zur Blüte kommt. Lavandin findet sich vorherrschend in der Zone der Steineiche und überschreitet

[1]) Auf diese Weise hergestelltes Geranylchlorid ist nach F. Tiemann (Berl. Berichte **31** [1898], 832) keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer isomerer Chloride. Vgl. auch weitere Arbeiten über Geranylchlorid von J. Dupont u. L. Labaune in den Berichten von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 21, April **1910**, 42, sowie von M. O. Forster und D. Cardwell im Journ. chem. Soc. **103** (1913), 1338.

[2]) L. Lamothe, Lavande et Spic, 2. Aufl., Le Grand-Serre (Drôme) 1908; Parfum. moderne **5** (1912), 9. Vgl. auch A. Birckenstock, Action de l'hybridation sur les essences de lavande et aspic. Moniteur scientifique de Quesneville, mai 1906. — M. Humbert, Perfum. Record **12** (1921), 177, 252. — Gattefossé, Parfum. moderne **14** (1921), 207; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 40.

sie sogar, indem er den zur früheren Provence gehörigen Teil der Departements Drôme, Vaucluse, Basses-Alpes usw. mit einem breiten Band durchzieht, so daß man Lavandin hier bis zum Gipfel verschiedener nach Süden zu gewandter Berge findet.

Wie alle Bastarde gedeiht Lavandin in geradezu wunderbarer Weise und wird eben durch seine üppige Entwicklung den eigentlichen Lavendelpflanzen gefährlich, denen er Luft und Nahrung nimmt. Mit Besorgnis muß man sehen, wie sich dieser Bastard von Jahr zu Jahr mehr Gelände erobert, um so mehr, als er wegen seines scharfen Geruchs und bitteren Geschmacks von den weidenden Schafen und Ziegen gemieden wird, während der echte Lavendel diesen Tieren zuzeiten ein willkommener Ersatz für die Gräser ist.

Es wäre wichtig, einmal festzustellen, ob der das Mitcham-Lavendelöl liefernde englische Lavendel ebenfalls, wie vermutet wird, der Lavandin-Bastard ist.

Über Versuche, diesen Bastard durch Kreuzung von Lavendel und Spik experimentell zu gewinnen, berichtet A. Chiris[1]. Im allgemeinen blüht Lavendel zu andern Zeiten, und zwar früher, als Spik. Der Verfasser konnte aber aus Samen spät und gleichzeitig mit Spik blühende Lavendelpflanzen züchten und 1923 einige Spikpflanzen mit dem Pollen einer aus Caussols stammenden und seit einigen Jahren in Grasse kultivierten, spät blühenden Lavendelpflanze befruchten. Von einem Dutzend befruchteter Blüten wurden bei der Reife nur 4 keimfähige Samen erhalten. Drei dieser 1924 keimenden Samen entwickelten sich zu Spikpflanzen, während aus einem der gewünschte Bastard, den man als Lavandin charakterisierte, hervorging. In einem zweiten Versuche, der 1924 unternommen wurde, erhielt Chiris ebenfalls nur zwei keimfähige Samen, aus denen sich in einem Falle wiederum die Mutterpflanze (Spik), im andern Falle ein Lavandin entwickelte. Die entsprechenden umgekehrten Versuche, das heißt Befruchtung des Lavendels durch Spik, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Dies war insofern nicht besonders verwunderlich, als die weiblichen Organe der Lavendelblüte sehr oft schlecht entwickelt sind. Der Verfasser nimmt darum an, daß auch in der Natur meist eine Befruchtung von Spik durch Lavendel erfolgt und nicht umgekehrt. Zeitlich möglich ist diese Befruchtung auch bei wilden Pflanzen, da kräftige Lavendelstöcke nach dem ersten Schnitt häufig eine zweite spärlichere Blüte hervorbringen, die mit der Blütezeit des Spik zusammenfällt.

Gewinnung. Trotz seines bitteren, krautartigen und camphrigen Geruchs, der hinter dem des Lavendels ganz wesentlich zurücksteht, wird nun Lavandin doch in recht beträchtlichen Quantitäten

---

[1]) Les Parfums de France 4 (1926), 319.

destilliert. Lamothe[1]) schätzte im Jahre 1912 die jährlich auf den Markt kommende Menge Lavandinöl auf etwa 12000 kg. Diese Tatsache hält er für sehr bedauerlich und warnt nachdrücklich vor der Destillation der Lavandinblüten, die zwar bei geringerer Mühe einen besseren Ertrag geben als echter Lavendel, dafür aber ein minderwertiges Öl liefern, was der dominierenden Stellung des französischen Lavendelöls leicht schaden könne. Über die Ausbeuten gibt Lamothe eine recht interessante Gegenüberstellung, die wir hier wiederholen wollen. In der Zeit, in der man vom echten Lavendel etwa 55 kg Blüten einsammelt, kann man von dem reichlicher blühenden Lavandin angeblich ohne Mühe an die 400 kg ernten. Und hiervon genügen zur Gewinnung von 1 kg Öl 77 bis 80 kg gegenüber 145 kg von der echten Lavendelpflanze.

Lamothe tritt dafür ein, diesen Bastard ein für allemal von jeglicher Verwendung auszuschließen. Chiris[2]) dagegen empfiehlt die Verbreitung „individueller" Lavandinpflanzen, d. h. von Exemplaren, die ein hochwertiges Öl in guter Ausbeute liefern, da die Herstellungskosten eines solchen Lavandinöls geringer als die des Lavendelöls seien. In den letzten Jahren hätte man die Gewinnung von Lavandinöl zugunsten des Spiköls sehr vernachlässigt, obwohl dieses weniger fein als jenes sei.

An andrer Stelle bemerkt aber die Firma A. Chiris[3]), daß sie bei ihren 8jährigen Versuchen mit Lavandin große Enttäuschungen erlebt hätte.

Giraud[4]) gewann aus kultiviertem Lavandin verschiedener Herkunft (aus Le Pégue [Drôme] und Quarré-les-Tombes) das ätherische Öl mit 0,7 bis 0,83 % Ausbeute.

Die Gesamtausbeute betrug pro ha etwa 1500 kg Blüten, die 10 kg Öl lieferten. Wenn man bedenkt, daß Kulturen von echtem Lavendel pro ha 6 bis 10 kg echtes Lavendelöl liefern, das mindestens doppelt so hoch bewertet wird wie Lavandinöl, so ist das Ergebnis, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen, nicht ermutigend.

[1]) Parfum. moderne 5 (1912), 9.

[2]) Les Parfums de France 4 (1926), 319.

[3]) Ebenda 5 (1927), 278.

[4]) Thèse de Doctorat en Pharmacie, Lyon 1927. Nach Parfum. moderne 20 (1927), 191.

Eigenschaften. Da das Lavandinöl, obwohl es doch in ziemlich bedeutenden Mengen gewonnen wird, keinen eigentlichen Handelsartikel bildet, weil es meist im Lavendelöl oder im Spiköl verschwindet, so bestehen über seine Eigenschaften nur wenige Angaben. Birckenstock *(loc. cit.)* stellte an 2 charakteristischen Lavandinölen fest: $d_{15°}$ 0,9027 und 0,8995, α_D — 0° 43′ und — 1° 35′, Estergehalt 6,23 und 9,12 %, Alkoholgehalt ($C_{10}H_{18}O$) 34,8 und 36,5 %, löslich in 3 Vol. 65 %igen Alkohols. Schimmel & Co.[1] beobachteten: $d_{15°}$ 0,8911, α_D — 3° 25′, 18 % Ester, löslich in 2 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Lamothe[2] ermittelte an selbst destillierten Lavandinölen im Durchschnitt 24 % Ester.

Bei Ölen, die Giraud[3] aus kultivierten Lavandinpflanzen gewonnen hatte, bewegten sich die Konstanten zwischen folgenden Grenzen: d 0,895 bis 0,901, α_D — 5° 1′ bis — 5° 3′, n 1,4665 bis 1,4697, Estergehalt 18,34 bis 21,9 %.

Ein Lavandinöl aus Britisch Ostafrika[4] hatte die Eigenschaften: d 0,894, α_D — 10° 30′, Estergehalt 3 %, Alkoholgehalt 44,1 %.

1071. Öl von Lavandula stoechas.

Herkunft und Gewinnung. *Lavandula stoechas* L. ist eine xerophile Pflanze, die in trocknen Küstenstrichen des ganzen Mittelmeergebietes verbreitet ist und in Frankreich auch in der Haute-Garonne vorkommt[5].

In Spanien ist die Pflanze als *„Romero santo“* (heiliger Rosmarin) oder als *„Cantueso“* bekannt. Das ätherische Öl wird dort, ebenso wie das von *Lavandula dentata* L., für den Hausgebrauch in der Weise gewonnen, daß man die frischen, blühenden Pflanzen mit den nach unten gewendeten Blütenköpfen in Flaschen hängt, diese verschließt und eine Zeitlang den Sonnenstrahlen aussetzt. Am Boden sammelt sich dann ein Gemisch von Wasser und ätherischem Öl, das als blutstillendes Mittel, zur Waschung von Wunden sowie gegen Ausschläge verwendet wird.

---

[1] Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 80, Anmerkung.

[2] Parfum. moderne 5 (1912), 9.

[3] *Loc. cit.*

[4] Perfum. Record 8 (1917), 263.

[5] Eine mit Abbildungen versehene botanische Studie über *Lavandula stoechas* und *L. dentata* von A. Camus ist im Bull. Roure-Bertrand Fils, Oktober 1921, 3 veröffentlicht worden.

Eigenschaften[1]. Aus trocknen spanischen Blüten erhielten Schimmel & Co. 0,755 % Öl von gelbbrauner Farbe und campherartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,9620; $\alpha_D + 35° 30'$; $n_{D20°}$ 1,47909; S. Z. 5,16; E. Z. 13,1; E. Z. nach Actlg. 67,9; löslich in 2 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung opalisiert infolge Paraffinabscheidung. Bei in Spanien und Südfrankreich hergestellten Destillaten bewegten sich die Konstanten innerhalb folgender Grenzen: $d_{15°}$ 0,9420 bis 0,9531, $\alpha_D + 32° 6'$ bis $+ 44° 46'$, $n_{D20°}$ 1,46842 (1 Bestimmung), S. Z. 1,4 bis 1,8, E. Z. 12,7 bis 24,1, löslich in etwa 2 Vol. 70 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz vereinzelt schwache Opalescenz.

Roure-Bertrand Fils stellten fest, daß die Öle, die sie in verschiedenen Jahren aus französischer *Lavandula stoechas* gewonnen hatten, sowohl untereinander als auch mit den oben erwähnten ziemlich übereinstimmten und folgende Eigenschaften hatten: $d_{15°}$ 0,945 bis 0,948, $\alpha + 47°$ bis $+ 49° 56'$, S. Z. 0,69 bis 0,93, V. Z. 8,40 bis 18,67, E. Z. 7,71 bis 17,74, E. Z. nach Actlg. 47,14, löslich in 5 Vol. und mehr 60 %igen Alkohols.

Von zwei von D. B. Dorronsoro[2]) untersuchten spanischen Ölen stammte das eine aus dem Bergland von Granada. Es war durchsichtig, rötlichgelb, roch angenehm nach Campher und hatte die Konstanten: $d_{16°}$ 0,9485, $\alpha_D + 36° 10'$, $n_{D15°}$ 1,4678, löslich in 2,6 Vol. 70 %igen, in 1,5 Vol. 80 %igen und in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol, E. Z. 20,95 (entsprechend 7,33 % Bornylacetat) E. Z. nach Actlg. 32,4 (entsprechend 3,18 % freiem Borneol und 9,13 % Gesamtborneol).

---

[1]) Wie aus den Untersuchungen von Roure-Bertrand Fils hervorgeht, stammte das von Schimmel & Co. (Bericht Oktober 1905, 4; April 1908, 58) vor Jahren beschriebene Öl von *Lavandula stoechas* L., das nachträglich als von *Lavandula dentata* L. stammend bezeichnet worden war (Bericht April 1915 und 2. Aufl. dieses Buches, Bd. III, S. 480), tatsächlich von *Lavandula stoechas.* Die Verwechslung kam dadurch zustande, daß man zwar das erste Mal (1905) ganz richtig die getrockneten Blüten von *Lavandula stoechas,* das zweite Mal (1915, als dieselben Blüten eingefordert waren, von denen eine genaue botanische Untersuchung des Pflanzenmaterials vorgenommen wurde), dagegen irrtümlicherweise die Blüten von *Lavandula dentata* aus Spanien geschickt hatte. In beiden Fällen aber sollte nach Aussage des Absenders das Rohmaterial von derselben Pflanze herrühren.

[2]) Siehe Anm. 7 auf S. 614.

Die andere Ölprobe aus Malaga verhielt sich wie folgt: $d_{15°}$ 0,9470, $\alpha_D + 45° 44'$, n_D 1,4682, vollständig löslich in 90 %igem Alkohol, löslich in 1 Vol. 80 %igen und in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 2,25, E. Z. 13,43 (entsprechend 4,72 % Bornylacetat).

Zusammensetzung. Als Bestandteile des von ihnen selbst destillierten Öls ermittelten Schimmel & Co. d-Campher (Smp. 175 bis 175,5°; Oxim, Smp. 117 bis 118°; Semicarbazon, Smp. 231°) und d-Fenchon (Oxim, Smp. 165°); möglicherweise kommt auch Fenchylalkohol darin vor. Roure-Bertrand Fils stellten ebenfalls Campher und Fenchon fest. Sie halten das Vorkommen von Fenchylalkohol sowie von Terpineol und von einem Phenol für wahrscheinlich. Eine größere Menge Cineol konnte von Dorronsoro[1]) mit der Bromwasserstoff- und Phosphorsäuremethode nachgewiesen werden. Die Jodolreaktion war zweifelhaft.

P. Rovesti[2]) untersuchte zwei italienische Öle aus dem Argentina-Tale und aus S. Lazzaro Reale. Die nach Campher, ähnlich wie spanisches Spiköl und nicht unangenehm riechenden Öle hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9541 und 0,9427, α_D + 21,68 und + 18,91°, $n_{D20°}$ 1,4794 und 1,4810, S. Z. 1,4 und 0,88, E. Z. 28,2 und 10,3, Estergehalt (als Linalylacetat) 9,85 und 7,1 % (?), freie Alkohole 6,53 und 6,57 %, Gesamtalkohole 14,28 und 12,1 % (?), löslich in 2,2 und 2,1 Vol. 70 %igen Alkohols. In den Ölen konnten Fenchon (Oxim, Smp. 161 bis 162°) und Campher (Oxim, Smp. 114 bis 115°, statt 117 bis 118°) nachgewiesen werden.

Aus Kraut, das bei San Gregorio und bei Nuraminis auf Sardinien gesammelt worden war, erhielt E. Puxeddu[3]) durch Destillation über freiem Feuer 0,4 und 0,32 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{20°}$ 0,9497 und 0,9450, $\alpha_{D20°}$ + 12,76° und + 19,15°, $n_{D20°}$ 1,4676 und 1,4687, relative Viskosität 5,88 und 5,52, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 0,8, V. Z. 20,9, V. Z. nach Actlg. 69, Ester (als Bornylacetat berechnet) 7,07 %, freie Alkohole 13,56 %, Gesamtalkohole 19 %.

1072. Öl von Lavandula dentata.

Lavandula dentata L. gedeiht nach A. Camus[4]) in den Küstengegenden eines Teiles der Mittelmeerländer, wie Spanien, Marokko, Algerien, und vielleicht in Italien. In Frankreich kommt die Pflanze hingegen nicht vor.

---

[1]) Siehe Anm. 7 auf S. 614.
[2]) Profumi italici 3 (1925), 218.
[3]) Annali di Chim. applic. 15 (1925), 161, 166.
[4]) Siehe Anm. 5 auf S. 680.

Das Öl ist dem von *Lavandula stoechas* ähnlich, aber doch durch den Geruch deutlich von ihm verschieden. Weitere Unterschiede sind die Linksdrehung und der höhere Estergehalt. Über Herstellung und Verwendung des Öls in Spanien ist dasselbe zu sagen, wie von dem von *Lavandula stoechas.*

An einem in Spanien hergestellten Öl ermittelten Schimmel & Co.[1]) folgende Werte: $d_{15°}$ 0,9317, α_D — 39° 40′, $n_{D20°}$ 1,47099, S. Z. 2,8, E. Z. 101,7 = 35,6 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Ganz ähnlich verhielt sich eine weitere Probe: $d_{15°}$ 0,9340, α_D — 40°, $n_{D20°}$ 1,47058, S. Z. 3,3, E. Z. 108,8 = 38 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Beide Öle lösten sich in 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Im Geruch erinnerten sie an Ysop. Leider standen von ihnen nur geringe Mengen zur Verfügung, doch konnte immerhin festgestellt werden, daß sie reich an Cineol waren; ferner ließen sich daraus ein minzig-campherig riechendes Keton (Semicarbazon, Smp. 224°, vielleicht identisch mit Pinocamphon) und ein stark links drehender (α_D — 115° 50′) Alkohol isolieren[1]).

1073. Öl von Lavandula pedunculata.

Ein aus Portugal stammendes Öl von *Lavandula pedunculata* Cav. beschreiben Schimmel & Co.[2]) folgendermaßen:

„Das Öl hat einen schwer definierbaren, nicht angenehmen Geruch und dürfte deshalb für praktische Zwecke nicht brauchbar sein. $d_{15°}$ 0,939; α_D — 44° 54′. Es löst sich in gleichen Teilen 80 %igen Alkohols klar auf. Die hohe Verseifungszahl 111,7 entspricht einem Gehalt von 39 % des Essigsäureesters eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$. Beim Destillieren des verseiften Öls mit Wasserdampf ging eine hellgelbe Flüssigkeit über. Die erste Fraktion enthielt Cineol, wie durch die Cineol-Jodol-Verbindung nachgewiesen wurde. Der Geruch dieser Fraktion macht außerdem die Gegenwart von Thujon wahrscheinlich."

1074. Öl von Lavandula Burmanni.

Vom Indian Institute of Science in Bangalore haben Schimmel & Co[3]) kleine Mengen zweier von *Lavandula Burmanni* Benth.

---

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 33.

[3]) Ebenda Oktober 1913, 110.

stammender Destillate erhalten. Das eine war aus den Blättern, das andre aus den Blüten der Pflanze gewonnen.

Das Blätteröl war von gelber Farbe, hatte einen citralähnlichen Geruch und zeigte: $d_{15°}$ 0,9131, $\alpha_D - 0° 40'$, S. Z. 9,9, E. Z. 36,3, löslich in 1,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Ganz anders waren die Eigenschaften des hellbraunen Blütenöls: $d_{15°}$ 0,9309, $\alpha_D + 1° 40'$, S. Z. 1,9, E. Z. 115,7, lösl. in 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, nur mit Trübung löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Da das Öl einen deutlichen Fenchongeruch hatte, wurde versucht, das Fenchon näher zu charakterisieren. Nach Behandlung mit Kaliumpermanganat zur Entfernung von leicht oxydablen Bestandteilen blieb nur sehr wenig Öl von starkem Fenchongeruch zurück, das eine geringe Menge eines Oxims vom Smp. 160° lieferte. Ob es sich dabei um aktives Fenchon (Oxim, Smp. 164 bis 165°) oder um die inaktive Form (Oxim, Smp. 158 bis 160°) handelte, ließ sich bei der geringen Menge Öl nicht mit Sicherheit entscheiden.

1075. Marrubiumöl.

H. Haensel[1]) beschreibt zwei Marrubiumöle, und zwar das Öl von *M. album:* Ausbeute aus dem Kraut 0,05626 %, konkret, Smp. 17,5°, d 0,9414, und das Öl von *M. nigrum:* Ausbeute aus dem Kraut 0,036 %, konkret, Smp. 16,5°, d 0,934.

Als *Herba Marrubii albi* waren früher die Blätter von *M. vulgare* L. offizinell.

1076. Öl von Lophanthus rugosus.

Die Gattung *Lophanthus*[2]) umfaßt 6 bis 8 Arten, die in Nordamerika und Ostasien vorkommen. Während *L. anisatus* (siehe unten) aus Nordamerika stammt, ist *L. rugosus* Fisch. et Mey. eine in Ostasien wildwachsende und auch kultivierte Pflanze, die bis 1,20 m hoch werden kann. P. de Vilmorin und F. Levallois[3]) erzielten bei der Destillation eine Ölausbeute von etwa 0,23 % (berechnet auf frisches Kraut?). Die Blütenzweige enthalten etwas mehr Öl, bis 0,5 %. Das Öl ist eine bernstein-

---

[1]) Pharm. Ztg. **47** (1902), 74.

[2]) Siehe Cavara, Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 133.

[3]) Bull. Soc. chim. IV. **15** (1914), 342.

gelbe Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit 95 %igem Alkohol mischbar ist und sich ferner in 1,2 Vol. 90 %igen, 4,5 Vol. 85 %igen und 23 Vol. 70 %igen Alkohols löst. $d_{15^\circ}^{4^\circ}$ 0,962 bis 0,967; $[\alpha]_D$ + 4,89 bis + 6,19°; V. Z. 3,7; V. Z. nach Actlg. 7,4. Das Öl reagiert schwach mit Bisulfit. Etwa 8 % sieden von 60 bis 63° (10 mm), 2 % von 63 bis 90° (10 mm), 86 % von 90 bis 94° (10 mm) und etwa 4 % über 100° unter teilweiser Zersetzung. Der Hauptbestandteil scheint Methylchavicol zu sein (gekennzeichnet durch Überführung in Anethol vom Smp. rund 20°). Die Anteile vom Sdp. etwa 60° (10 mm) enthalten vermutlich d-Limonen: Sdp. 174°, $d_{4^\circ}^{15^\circ}$ 0,8494, $[\alpha]_D$ + 106,8°, Tetrabromid, Smp. 104°, Nitrosochloride, Smp. 103 und 105°. Bei der Reinigung des Nitrosochlorids wurde ein Anteil erhalten vom Smp. 154°, dessen zugehöriger Kohlenwasserstoff noch nicht ermittelt worden ist.

1077. Öl von Lophanthus anisatus.

Das Kraut von *Lophanthus anisatus* Benth. *(Agastache foeniculum* [Pursh] O. Kuntze) riecht estragonartig. Schimmel & Co.[1]) erhielten aus dem Botanischen Garten in Marseille einen kleinen Posten Lophanthuskraut, aus dem sie durch Destillation mit Wasserdampf 0,11 % eines braungrünen Öls von angenehm anisartigem Geruch gewannen. Die Konstanten waren: d_{15° 0,9640, n_{D20° 1,51655, S. Z. 2,8, E. Z. 14,0, löslich in 0,5 bis 1 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Die optische Drehung konnte wegen der dunklen Farbe des Öls nicht bestimmt werden.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck (3 mm) gingen etwa 80 % einheitlich bei 68° über. Die weitere Untersuchung dieser Fraktion ergab, daß sie ausschließlich aus Methylchavicol bestand, das demnach die Hauptmenge des Lophanthusöls bildet. Die Identität mit Methylchavicol ergab sich einerseits aus den Konstanten (Sdp. 215 bis 216°; d_{15° 0,9663; n_{D20° 1,51966), andrerseits daraus, daß beim Kochen mit Alkali Anethol erhalten wurde (d_{20° 0,9848; n_{D20° 1,55800).

Ein früher von Schimmel & Co.[2]) untersuchtes Öl stammte aus Nordamerika. d_{20° 0,943; α_D — 7° 10′.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1913, 71.

[2]) Ebenda April 1898, 58.

1078. Öl von Agastache pallidiflora.

Das ätherische Öl von *Agastache pallidiflora* (Heller) Rydberg, einer in den Gebirgen Westamerikas und der pazifischen Küste sehr verbreiteten Labiate, untersuchte J. F. Couch[1]). Aus den frischen, bei Salina, Utah, gesammelten Blüten wurden durch Wasserdampfdestillation 0,155 bis 0,316 %, aus den frischen Blättern 0,083 % ätherisches Öl gewonnen. Letzteres hatte einen thymianartigen Geruch. Das aus den Blüten gewonnene Öl roch stark nach Pfefferminze und etwas nach Thymian, war hellgelb und hatte folgende Konstanten: d_{20° 0,91924, $[\alpha]_{D25^\circ}$ — 8,60°, n_{D25° 1,4865. Beim Abkühlen auf — 10° schied sich nichts aus. Phenole, ferner Pulegon und andre Ketone konnten nicht nachgewiesen werden.

1079. Katzenminzöl.

Das Öl der von Europa nach Nordamerika eingeführten[2]) und als Hausmittel gebrauchten Katzenminze (Catmint, Catnep, Catnip) hat einen nicht angenehmen, minz- und campherartigen Geruch, der eine anziehende Wirkung auf Katzen ausübt[3]). In den Vereinigten Staaten hat man interessante Versuche mit diesem Öl unternommen[4]) und in verschiedenen zoologischen Gärten festgestellt, daß afrikanische Leoparden, Tiger und Löwen durch seinen Geruch stark angezogen werden. Auch auf Wildkatzen (bobcats) und Pumas hat man die Versuche ausgedehnt, um das Öl als Lockmittel für Fallen zu benutzen, in denen diese Tiere von den Pelzjägern gefangen werden.

Als Katzenminzöl bezeichnet man sowohl das Öl von *Nepeta cataria* L. als auch das der Varietät *N. cataria* var. *citriodora* Beck.

1. ÖL VON NEPETA CATARIA. Ein von R. M. Hixon[5]) untersuchtes Katzenminzöl von *Nepeta cataria* L. hatte die Konstanten: d_{23° 1,047 bis 1,058, α_{D23° + 5,59°, löslich in 1 Vol.

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. **94** (1922), 341; Perfum. Record **13** (1922), 177.

[2]) Alice Henkel, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry Bull. Nr. 219; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 145.

[3]) Oil Paint and Drug Reporter **104** (1923), Nr. 24, S. 58; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 52.

[4]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 54.

[5]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **11** (1922), 96.

80 %igen, in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols, V. Z. 319. Auf Grund der hohen Verseifungszahl nimmt Hixon an, daß ein Lacton im Öl vorhanden ist. Aus dem durch Natronlauge von dem Lacton befreiten Teil des Öls wurde eine bei 245 bis 255° siedende, nach Sesquiterpenen riechende Fraktion mit folgenden Eigenschaften erhalten: $d_{23°}$ 0,912, $\alpha_{D22,5°}$ — 10,61°, $n_{D23°}$ 1,494, Mol.-Refr. 65,08. Den Konstanten nach lag wahrscheinlich ein bicyclisches oder tricyclisches Sesquiterpen vor.

Liotta[1]) gewann in Sizilien durch Dampfdestillation der ganzen, getrockneten Pflanze bzw. der frischen Blätter (Ausbeute 0,3 und 0,7 %) zwei Öle mit folgenden Konstanten: $d_{19,5°}$ 0,9085 und 0,9082, Sdp. von 214° an, α + 109° 35′ und + 104° 92′, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, V. Z. 152, Verdampfungsrückstand etwa 4,2 und 4,0 %.

Sie enthielten viel Carvacrol, einen „Nepetol" genannten Alkohol und Spuren von Pulegon und Thymol[2]).

Durch Destillation des getrockneten Krautes erhielt Pater[3]) 0,18 % eines hellgrünen, auffallend nach Citronen riechenden Öls (Siedeverhalten 215 bis 225°). Bei der fraktionierten Destillation hinterblieben 10 % Rückstand. Das gereinigte Öl löste sich in 2 Vol. 70 %igen und in 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Aus frischen, wildwachsenden, blühenden Pflanzen gewann er durch Wasserdampfdestillation 0,387 % eines wohlriechenden, an Melisse erinnernden Öls. Die grünen Stengel und Blätter allein lieferten 0,126 % Öl.

Ein im Jahre 1891 in der Neuyorker Fabrik von Schimmel & Co. destilliertes Öl[4]) war schwerer als Wasser und hatte das spez. Gewicht von 1,041.

2. ÖL VON NEPETA CATARIA VAR. CITRIODORA. Trockenes Kraut von *Nepeta cataria* L. var. *citriodora* Beck aus der Bayrischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz in München

---

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **5** (1923), 140; **7** (1925), 129.

[2]) Nähere Angaben fehlen.

[3]) Pharm. Monatsh. **5** (1924), 23. — Heil- und Gewürzpfl. **7** (1924/25), 137. Pater berichtet auch über Kulturversuche. Solche werden ebenfalls erwähnt von Fr. Töllner (Pharm. Ztg. **70** [1925], 1382) und von H. Breddin (ebenda **71** [1926], 975; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 62; **1927**, 56).

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1891**, 40.

lieferte bei der Destillation[1]) 0,38 % eines blaßbraunen Öls, das im Geruch an Palmarosaöl oder Geraniol, gleichzeitig aber auch etwas an Citral erinnerte. Die Konstanten waren: d_{15° 0,8915, α_D — 1° 34′, n_{D20° 1,47485, S. Z. 5,6, E. Z. 8,4, löslich in 1,5 Vol. u. m. 70 %igen und in 0,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung war in beiden Fällen opal und wies nach einiger Zeit eine paraffinartige Abscheidung auf.

Mit Bisulfit reagierte ein kleiner Teil des Öls. Beim Zersetzen der gereinigten Bisulfitverbindung machte sich der Geruch nach Citral und Fettaldehyd bemerkbar.

B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[2]) erzielten aus den Blättern 0,27 % Öl von den Eigenschaften: d_{20° 0,8902, α_D + 1,8°, n_{D20° 1,4735, S. Z. 6,29, E. Z. 13,04, Aldehydgehalt 30 %, löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Abgeblühtes Kraut ohne Samen gab Ausbeuten von 0,6 bis 0,9 %. d_{20° 0,8930 bis 0,8960; α_D — 2° bis ± 0; n_{D20° 1,4756 bis 1,4762; E. Z. 6,37 bis 10,97; E. Z. nach Actlg. 227,6 bis 250,7; Aldehydgehalt 10 bis 20 %; löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Durch die chemische Untersuchung wurde eine große Anzahl von Bestandteilen nachgewiesen. Eine Säure vom Smp. 60 bis 62°, vielleicht Tiglinsäure; Citral a und b (Semicarbazone, Smp. 168 bis 170° und 118 bis 120°; α-Citryliden-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197°); Limonen und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 120 bis 122°); Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 80 bis 82°); Citronellol (Citronellalsemicarbazon, Smp. 83 bis 84°); Nerol (Tetrabromid, Smp. 117 bis 118°); ein Sesquiterpen; als Ester Essig-, Butter- und Valeriansäure.

1080. Öl von Nepeta nepetella.

Die Labiate *Nepeta nepetella* L. kommt in der Umgegend von Saint-Auban (Seealpen) in ziemlich großen Mengen vor[3]). Sie besitzt einen eigentümlichen Pfefferminzgeruch. Das nach beendigter Blütezeit gewonnene Öl (Ausbeute 0,0598 %) war schwerer als Wasser und bildete eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von den Eigenschaften: d_{20° 1,03984, d_{32° 1,02536,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 88.

[2]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 43, 64; Chem. Zentralbl. **1929**, II. 941.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 41.

$\alpha_D + 15°12'$, α_D des acetylierten Öls $+ 17°20'$, S. Z. 45,5, E. Z. 245,7, E. Z. nach Actlg. 314,5. Es löste sich in 2 Vol. 70%igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trübte sich die Mischung. Aus dem Öl wurde ein fester, nach Menthol riechender Körper isoliert; die Verseifungslauge lieferte nach dem Ansäuern ein gleichzeitig nach Capryl- und nach Valeriansäure riechendes Öl. Ein Teil des Öls vereinigte sich mit Bisulfit.

1081. Gundermannkrautöl.

Aus dem getrockneten Gundermannkraut von *Nepeta glechoma* Benth. (*Glechoma hederacea* L.) erhielten Schimmel & Co.[1]) 0,03% ätherisches Öl von schwer definierbarem, nicht angenehmem Geruch und dunkelgrüner Farbe. $d_{15°}$ 0,925.

H. Haensel[2]) gewann bei der Destillation des trocknen Krautes 0,064% Öl. $d_{21°}$ 0,9296; S. Z. 0; V. Z. 111. Es enthielt Spuren eines Aldehyds oder Ketons.

1082. Öl von Nepeta japonica.

Aus dem trockenen Kraut von *Nepeta japonica* Maxim., einer aus China stammenden Labiate, erhielten Y. Murayama und T. Itakagi[3]) 1,8% eines angenehm nach Pfefferminze riechenden Öls: $d_{14°}$ 0,9079, $\alpha_D + 11,8°$, $n_{D18°}$ 1,474, S. Z. 1,4, V. Z. 31,2, V. Z. nach Actlg. 51,7. Das Rohöl lieferte 93% Semicarbazon ($C_{11}H_{21}ON_3$, Smp. 185°, $[\alpha]_D + 3,0°$ [in 10%iger Eisessiglösung]), aus dem das Keton, ein pfefferminzartig riechendes Öl, wiedergewonnen wurde ($C_{10}H_{18}O$; Sdp. 204 bis 206°; Sdp. 87 bis 88° [13 mm]; $d_{4°}^{22°}$ 0,8933; $[\alpha]_D + 35,60°$; $n_{D21°}$ 1,44962; Dibromid, Smp. 79 bis 80°). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstanden Oxymenthylsäure und β-Methyladipinsäure, bei der Reduktion mit Natrium in feucht-ätherischer Lösung bildete sich ein mentholartig riechendes Produkt, Smp. 37°, $[\alpha]_D + 18,65°$. Hieraus schließen die Verfasser, daß der Hauptbestandteil des Öls d-Menthon sei, dem anscheinend bei der Regeneration etwas Inversionsprodukt beigemengt wurde. Das bei der Oximierung

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 55.
[2]) Apotheker-Ztg. **23** (1908), 279.
[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1921**, Nr. 476. Nach Chem. Zentralbl. **1922**, I. 361.

erhaltene Produkt war ein Gemisch isomerer Oxime, von denen eins inaktiv (Smp. 80 bis 82°), eins rechtsdrehend (Smp. 62 bis 63°) und eins ein rechtsdrehendes Öl war. In der ersten Fraktion des ursprünglichen Öls wiesen die Autoren noch d-Limonen[1]) nach.

1083. Öl von Nepeta pannonica.

Das blühende, bei Klausenburg häufig anzutreffende, intensiv und angenehm riechende nackte Katzenkraut, *Nepeta pannonica* L., lieferte nach B. Pater[2]) bei der Wasserdampfdestillation 0,172 % eines schwach riechenden Öls. Das Öl löste sich schwer in 96 %igem Alkohol und gab damit einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich auch nach reichlicher Zugabe von Alkohol nicht löste.

1084. Öl einer sizilianischen Nepeta-Art.

Ein sizilianisches Nepetaöl, dessen genauere Abstammung nicht festzustellen war, wurde von J. C. Umney und C. T. Bennett[3]) untersucht. Seine Konstanten waren: $d_{16°}$ 0,927, $\alpha_D + 12°$, Gesamtalkoholgehalt (Menthol) 22,2 %, Estergehalt (Menthylacetat) 3,3 %, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Geringe Mengen eines Ketons, vielleicht Menthon oder Pulegon, schienen darin enthalten zu sein.

1085. Öl von Dracocephalum moldavica.

Dracocephalum moldavica L., die türkische Melisse, stammt aus Südsibirien und kommt bei uns zuweilen, aus Gärten verwildert, vor. Die in verschiedenen Gegenden Rußlands gesammelten Pflanzen gaben bei der Destillation 0,01 bis 0,17 % Öl, das von B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[4]) untersucht worden ist. $d_{20°}$ 0,9038 bis 0,9491; $\alpha_D - 5{,}92°$ bis $+0$; $n_{D20°}$ 1,4764 bis 1,4874; S. Z. 2,32 bis 18,6; E. Z. 34,64 bis 170,33; E. Z. nach Actlg. 204,0 bis 288,11; Aldehydgehalt 25 bis 68 %.

Der wichtigste Bestandteil scheint Citral (Semicarbazon, Smp. 135 bis 137; α-Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197 bis 198°) — bei dem untersuchten Öl 25 % — zu sein. Ferner

---

[1]) Nähere Angaben fehlen in dem Referat.

[2]) Heil- und Gewürzpfl. 7 (1924/25), 137.

[3]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 861. — Chemist and Druggist 67 (1905), 970.

[4]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 137, 164; Chem. Zentralbl. **1930**, I. 758.

wurden nachgewiesen: ein Aldehyd vom Smp. 60 bis 62° (Semicarbazon, Smp. 225°), 0,23 % Thymol (Phenylurethan, Smp. 105 bis 106°), 30 % Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82,5 bis 83°; α-Naphthylurethan, Smp. 47 bis 47,5°), 7 % Nerol (Tetrabromid, Smp. 118 bis 119°), ein Terpen (Limonen?) und ein monocyclisches Sesquiterpen.

1086. Taubnesselöl.

Aus dem trocknen Kraut von *Lamium album* L. erhielt H. Haensel[1]) 0,537 % eines dunkel gefärbten, in der Kälte kristallinische Teilchen absondernden Öls.

Schimmel & Co.[2]) gewannen bei der Wasserdampfdestillation aus getrocknetem, blühendem Kraut 0,0045 % eines dunkelbraunen, zähflüssigen Öls, das von J. Klug[3]) untersucht wurde. Es hatte einen eigenartigen, an frisch ausgekochtes Bienenwachs erinnernden Geruch und folgende Konstanten: Erstp. etwa + 15°, V. Z. 31,7, Phenolgehalt 4,4 %.

1087. Öl von Leonurus sibiricus.

Frische Blätter von *Leonurus sibiricus* gaben bei der Destillation, wie Th. Peckolt[4]) berichtet, 0,00063 % Stearopten von unangenehmem Geruch, und die Kelche 0,0036 % dünnflüssiges, stark aromatisch und muffig riechendes Öl von brennendem Geschmack. Die Blüten lieferten kein ätherisches Öl.

1088. Salbeiöl, Dalmatiner.

Oleum Salviae. — Essence de Sauge. — Oil of Sage.

Herkunft. Die zur Familie der *Labiatae* gehörige, halbstrauchartige Salbei, *Salvia officinalis* L., ist in den nördlichen Mittelmeerländern einheimisch und wird in vielen Ländern mit gemäßigtem Klima als Gartenpflanze und für arzneiliche Zwecke kultiviert[5]).

Das Kraut der wildwachsenden Pflanze wird zu Ausfuhrzwecken in Dalmatien und auf den Inseln des Adriatischen Meeres gesammelt. *Salvia*

---

[1]) Apotheker-Ztg. **26** (1911), 388.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 97.

[3]) Über die Sekretdrüsen bei den Labiaten und Compositen. Inaug.-Dissertat. Frankfurt a. M. 1926.

[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 394.

[5]) Über den Einfluß der Standweite der Pflanzen auf die Ausbeute an Kraut usw. s. O. Dafert u. J. Maurer, Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Deutschösterreich **1923**, S. 101; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 68.

officinalis ist weit verbreitet in Kroatien, Dalmatien, auf den Inseln Veglia und Cherso sowie am Golf von Quarnero im Gebirge und auf hügeligem Gelände. Die Pflanze, die Kalkformationen zu bevorzugen scheint, ist auf einigen Hügeln in der Nähe von Fiume fast das einzig wachsende Kraut.

Die beste Salbei wächst in der Nähe von Malinska auf der Insel Veglia, wo die Umgebung als Salbeigebiet bekannt ist. Man sammelt die Pflanze, bevor sie aufgeblüht ist; sie wird abgeschnitten und nicht mit der Wurzel ausgezogen, wie dies in andern Gegenden üblich ist. Obgleich nahe bei Fiume Salbei massenhaft vorkommt, wird sie dort nicht im großen gesammelt, mit Ausnahme von den Inseln Cherso und Veglia. Während der Blüte wird sie fleißig von Bienen besucht, und echter Salbeihonig erzielt hohe Preise infolge seines Wohlgeschmacks.

Die Ernte geschieht von Mai bis September, aber die im Hochsommer gesammelte Salbei ist die beste. Die einzige Behandlung, der die Blätter unterworfen werden, ist das Trocknen. Dies darf nicht an der Sonne geschehen, sondern muß in Hütten stattfinden. Von den trocknen Blättern werden die Haare durch Sieben entfernt. 9 Pfund frische Blätter liefern 2 Pfund trocknes Kraut. Nach dem Trocknen werden die Blätter ausgesucht, in Ballen zu 100 bis 300 kg gepreßt und mit eisernen Bändern zusammengebunden[1]).

Gewinnung. Die Destillation geschieht entweder an Ort und Stelle, oder die Fabriken ätherischer Öle beziehen zur Verarbeitung das getrocknete Salbeikraut. Die Ölausbeute beträgt bei dalmatischen Blättern 1,3 bis 2,5 %. Bei einer Destillation deutscher Blätter wurde 1,4 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Das Öl ist eine gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem eigentümlichen Geruch des Krautes, der gleichzeitig an Rainfarn und an Campher erinnert. d_{15° 0,914 bis 0,930; α_D + 2 bis + 26°; n_{D20° 1,458 bis 1,468; S. Z. bis 2; E. Z. 6 bis 20; E. Z. nach Actlg. 30 bis 60; löslich in 1 bis 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols; von 70 %igem Alkohol sind 3 bis 12 Vol. zur Lösung erforderlich, doch sind nicht alle Öle klar darin löslich.

Wie Jahreszeit und Beschaffenheit des Destillationsmaterials die Öle beeinflussen, zeigten[2]) zwei authentische Dalmatiner Salbeiöle. Während sich das eine Öl, das im August aus trockner Salbei destilliert worden war, in allen seinen Eigenschaften normal verhielt (d_{15° 0,9165; α_D + 25°; n_{D20° 1,45871; S. Z. 1,0; E. Z. 9,3), hatte ein andres, im Mai aus frischem Kraut gewonnenes Öl ein derartig niedriges spezifisches Gewicht — d_{15° 0,9111 —, wie man es bei Dalmatiner Salbeiölen sonst nicht

[1]) Journ. Royal Soc. of Arts; Perfum. Record 7 (1916), 369.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 79.

beobachtet. Die übrigen Konstanten des Öls waren die gewöhnlichen: $\alpha_D + 20°22'$, S. Z. 1,0, E. Z. 10,3.

Ein russisches Salbeiöl, das im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) untersucht wurde, stimmte in Geruch und Konstanten mit dem Dalmatiner Destillat überein: $d_{15°}$ 0,9154, $\alpha_D + 3°58'$, $n_{D20°}$ 1,46479, löslich in 1 Vol. u. m. 80%igen Alkohols, S. Z. 0,4, E. Z. 14,0, E. Z. nach Actlg. 37,3 = 10,6% Gesamtalkohol $C_{10}H_{18}O$.

Dahingegen unterschied sich ein italienisches Salbeiöl von *Salvia officinalis* durch Linksdrehung. Es hatte nach V. Morani[2]) folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,91948, $\alpha_{D25°} - 11°38'$, $n_{D15°}$ 1,4758, löslich in 9,5 Vol. 80%igen Alkohols, E. Z. 6,6, Ester (als Bornylacetat berechnet) 2,51%, E. Z. nach Actlg. 46,2, Gesamtalkohole (als Borneol berechnet) 13,04%. Das Öl enthielt etwa 31,5% Ketone (dl-Campher[3]) und α-Thujon), gegen 15% Terpene, 15% Cineol, gegen 20% Sesquiterpene, 11,2% freie Alkohole (l-Borneol und wahrscheinlich auch dl-Borneol), 2,3% Ester. Ferner zeigte der Verfasser, welchen Einfluß die Jahreszeit, in der man das Destillationsmaterial sammelt, auf die Zusammensetzung der Öle hat. Die Öle verschiedener Erntezeiten unterschieden sich vornehmlich durch die Höhe des Cineol- und Ketongehalts.

Zusammensetzung. H. Seyler[4]) erhielt bei der Fraktionierung von deutschem[5]) Salbeiöl 1 bis 2% eines unterhalb 155° siedenden Vorlaufs, der sich durch wiederholtes Destillieren über Natrium in drei Anteile trennen ließ. Die zuerst übergehende Fraktion vom Sdp. 142 bis 145° ($d_{20°}$ 0,80; n_D 1,4438; $\alpha_D + 1°40'$) lieferte auf $C_{10}H_{18}$ stimmende Analysen. Dieser Kohlenwasserstoff, der „Salven" genannt wurde, gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat fast quantitativ eine Säure, deren Semicarbazon, $C_{10}H_{16}O_2CON_3H_3$, bei 204° schmolz, und die möglicherweise identisch mit β-Tanacetoketosäure (β-Thujaketonsäure) ist.

Salven hat vermutlich die nebenstehende Konstitutionsformel eines Dihydrotanacetens.

$CH(CH_3)_2$
C
H_2C CH_2
HC CH_2
$CH \cdot CH_3$.

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 83.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei profumi **10** (1928), 99, 125.
[3]) Siehe unter „Zusammensetzung".
[4]) Berl. Berichte **35** (1902), 550.
[5]) Unter deutschem Salbeiöl ist hier ein in Deutschland destilliertes Öl zu verstehen.

Aus dem Vorlauf eines spanischen Salbeiöls konnte kein Salven isoliert werden.

Aus der von 156 bis 158° siedenden, linksdrehenden Fraktion hatten W. A. Tilden und W. A. Shenstone[1]) sowie M. M. P. Muir und S. Sugiura[2]) ein Nitrosochlorid erhalten. Durch Wallach, der die Nitrosylchloridverbindung in Nitrosopinen[3]) ($C_{10}H_{15}NO$, Smp. 130°) überführte und die Fraktion in Dipenten[4]) (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°) umwandelte, wurde die Identität des Kohlenwasserstoffs mit d-α-Pinen festgestellt. Über die Drehungsrichtung gehen die Angaben auseinander. Muir und Sugiura fanden die Fraktion das eine Mal links-, das andre Mal aber rechtsdrehend, Wallach hingegen inaktiv. Das Pinen besteht also wahrscheinlich aus einem Gemenge der beiden optisch Isomeren, worin bald das eine, bald das andre vorherrscht.

Das von 174 bis 178° siedende Öl gab keine Nitrosylchloridverbindung. Mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung gelang es Wallach, reines Cineol abzuscheiden[3]).

Die von 198 bis 203° siedende Fraktion wurde von Muir und Sugiura Salviol genannt und als Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Körpers zuerst $C_{10}H_{16}O$, später $C_{10}H_{18}O$ angegeben. Semmler erklärte anfangs das bis 50% des Öls ausmachende „Salviol" für identisch mit Thujon oder Tanaceton[5]), äußerte aber später Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht[6]). Schimmel & Co.[7]) gelangten durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der entsprechenden, durch die Bisulfitverbindung gereinigten Körper aus Salbeiöl und Thujaöl, Rainfarnöl und Wermutöl zu der Überzeugung, daß diese vollständig gleich seien. Wallach[8]) endlich erhielt dieselben Derivate,

[1]) Journ. chem. Soc. 1877, I. 554; Jahresb. f. Chem. 1877, 427.

[2]) Philosoph. Magaz. and Journ. of Science V. 4 (1877), 336. — Pharmaceutical Journ. III. 8 (1877), 191, 994; Journ. chem. Soc. 1877, II. 548; Jahresb. f. Chem. 1877, 957. — Chem. News 37 (1878), 211; Journ. chem. Soc. 33 (1878), 292; Jahresb. f. Chem. 1878, 980. — Journ. chem. Soc. 37 (1880), 678; Chem. News 41 (1880), 223; Jahresb. f. Chem. 1880, 1080.

[3]) Liebigs Annalen 252 (1889), 103.

[4]) Ebenda 227 (1885), 289.

[5]) Berl. Berichte 25 (1892), 3350.

[6]) Ebenda 27 (1894), 895.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 51.

[8]) Liebigs Annalen 286 (1895), 93.

gleichgültig ob er vom Thujon, vom Tanaceton, vom Salviol oder vom Absinthol ausging.

Wie Wallach[1]) später feststellte, ist im Salbeiöl d-β-Thujon (Semicarbazon, Smp. 174°) neben l-α-Thujon (Semicarbazon, Smp. 186°) enthalten.

F. Rochleder[2]) hatte bei der Oxydation des Salbeiöls Campher erhalten, der entweder schon ursprünglich in dem Öle enthalten war oder aber erst durch Oxydation des Borneols gebildet sein konnte. Die höher siedenden Anteile des Öls schieden nach Muir und Sugiura beim Abkühlen Kristalle ab, die zwar ein ähnliches Verhalten wie Campher zeigten, aber nicht in allen Eigenschaften damit übereinstimmten. Um die Frage zu entscheiden, ob wirklich Campher im Salbeiöl enthalten ist oder nicht, wurde von Schimmel & Co.[3]) ein von ihnen aus Dalmatiner Kraut destilliertes Öl fraktioniert und die Fraktionen, die nach ihrem Siedepunkt Campher enthalten konnten, im Kältegemisch abgekühlt, ohne daß sich jedoch ein fester Körper abgeschieden hätte. Da die Acetylierung der Fraktion 205 bis 215° die Anwesenheit eines Alkohols (etwa 8% berechnet auf $C_{10}H_{18}O$) anzeigte, so wurde ein Teil mit Benzoylchlorid behandelt. Nach Trennung und Verseifung des gebildeten Benzoesäureesters wurde ein Körper von allen Eigenschaften des Borneols (Smp. 204°; α_D in 10%iger alkoholischer Lösung $+0°23'$) gewonnen. Das Borneol des Salbeiöls ist demnach schwach rechtsdrehend. Campher war nach dieser Untersuchung im Salbeiöl nicht nachweisbar.

Bei einer später von Schimmel & Co.[4]) vorgenommenen Untersuchung wurde aber d-Campher (Oxim, Smp. 118°) aufgefunden. Er ist neben Borneol hauptsächlich in dem beim Kohobieren des Destillationswassers gewonnenen Öl enthalten.

In dem unter „Eigenschaften" erwähnten italienischen Öl stellte V. Morani[5]) dl-Campher (Semicarbazon, Smp. 171 bis 172°) fest(?).

---

[1]) Liebigs Annalen **336** (1904), 270.

[2]) Ebenda **44** (1842), 4.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 40.

[4]) Ebenda Oktober **1907**, 82.

[5]) Gazz. chim. ital. **58** (1928), 404; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 1209.

Das englische Salbeiöl soll nach Muir und Sugiura[1]) viel Cedren, Sdp. 260°, wenig Terpen und nur Spuren sauerstoffhaltiger Bestandteile enthalten.

1089. Salbeiöl, spanisches.

Herkunft. Das spanische Salbeiöl, das seit einiger Zeit eine gewisse Bedeutung erlangt hat, wird von *S. triloba* L.[2]) und von *S. lavandulifolia* Vahl. gewonnen. Es unterscheidet sich durch einen mehr dem Spik- und Rosmarinöl ähnelnden Geruch von dem Dalmatiner Öl.

Gewinnung[3]). Die Destillation wird in Murcia, Almeria, Granada und Jaén von Mai bis Oktober in primitiven Wanderdestillationen ausgeführt. Die Destillationsdauer einer Blase währt 4 Stunden, wobei etwa 0,87 % Öl gewonnen werden. Von dem spanischen Salbeiöl wurden im Jahre 1928 rund 6000 kg hergestellt. Davon sind aber nur geringe Mengen exportiert worden, da das Öl im Lande selbst stark zur Verfälschung von Spiköl verwendet wird.

Eigenschaften. Vier authentische Ölproben, die von E. Günther[3]) in verschiedenen Gegenden persönlich genommen waren, zeigten folgende Eigenschaften:

1. Öl aus Murcia. $d_{15°}$ 0,935; α_D + 22° 33′; Estergehalt (auf Bornylacetat berechnet) 15,3 %. Gesamtalkoholgehalt (auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 27,8 %; löslich in 1 bis 10 Vol. 75 %igen, nicht klar löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols.

2. Öl aus Maria in Almeria. $d_{15°}$ 0,933; α_D + 20° 57′; Estergehalt 12,6 %; Gesamtalkohol 23,9 %; klar löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen (bei Mehrzusatz opalisierend) und in 1,5 bis 3 Vol. 75 %igen Alkohols, unlöslich in 70 %igem.

3. Öl aus Almaciles in Granada. $d_{15°}$ 0,936; α_D + 23° 42′; Estergehalt 13,4 %; Gesamtalkohol 23 %; löslich in 1 bis 3 Vol. 80 %igen (Trübung bei Mehrzusatz) und in 1,5 bis 3,5 Vol. 75 %igen Alkohols, unlöslich in 70 %igem.

4. Öl aus Jaén. $d_{15°}$ 0,918; α_D — 3° 35′; Estergehalt 7,5 %; Gesamtalkohol 16,9 %; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen (bei

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Siehe auch das nächste Öl.

[3]) E. S. Günther, Spanish essential oils, Americ. Perfumer 24 (1929), 294.

Mehrzusatz Trübung) Alkohols, unlöslich in 70- und 75 %igem. Dies Öl unterscheidet sich von Nr. 1 bis 3, außer durch seinen Geruch, durch niedrigeres spez. Gewicht, geringere Drehung, kleineren Ester- und Alkoholgehalt sowie durch geringere Löslichkeit.

Ein sehr verschiedenes Verhalten zeigten fünf Salbeiöle nach D. B. Dorronsoro[1]), die von der hauptsächlich in Andalusien verbreiteten *Salvia lavandulifolia* Vahl. (von D. Blas

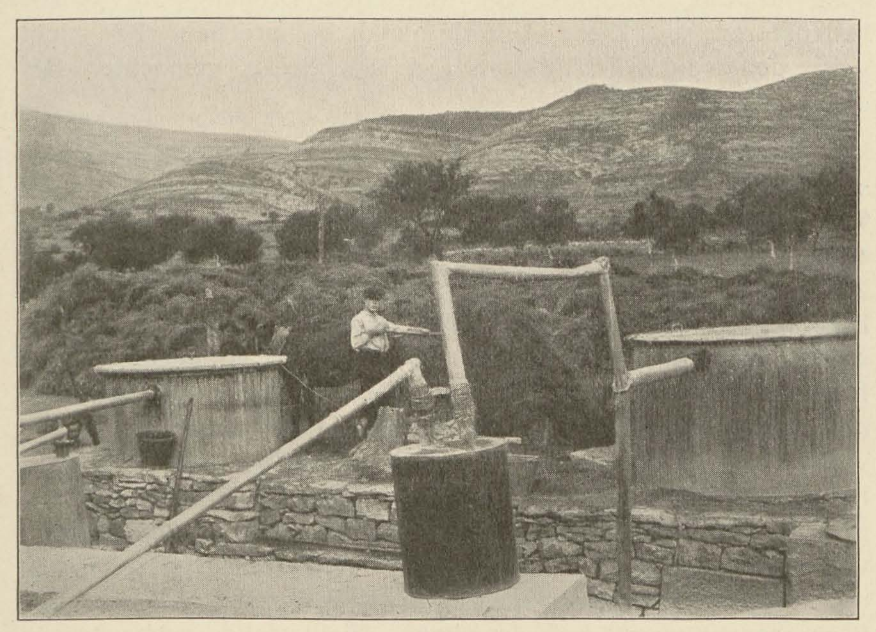


Fig. 44.
Typische spanische Destillationsanlage.

Lazaro bestimmt) in den Jahren 1911 bis 1915 gewonnen wurden. d_{15° 0,908 bis 0,9327; α_{D15° — 12° 44′ bis + 20° 50′; n_{D20° 1,4672 bis 1,4739; S. Z. 0,45 bis 1,14; E. Z. 5,7 bis 35,7; E. Z. nach Actlg. 29,6 bis 76,0; Ester (als Linalylacetat berechnet) 2,0 bis 12,5 %; Gesamtalkohol 8,34 bis 20,9 %; freier Alkohol 5,89 bis 11,45 %; löslich in 0,3 bis 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, teils in jedem Verhältnis darin löslich; löslich in 1,8 bis 20 Vol. 80 %igen und in 3,3 bis 30 Vol. 70 %igen Alkohols.

---

[1]) Siehe S. 614, Anm. 7.

Vier Muster von spanischen Salbeiölen, die W. H. Simmons[1]) untersuchte, hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9307 bis 0,9352, $\alpha_D + 13° 48'$ bis $+ 20° 24'$, $n_{D25°}$ 1,4671 bis 1,4682, löslich in 8 bis 9 Teilen 70%igen und in 1 Vol. 80%igen Alkohols (Estergehalt 9 bis 13,4%, Gesamtalkoholgehalt 18,6 bis 23,5%). Die Muster mit dem höchsten spezifischen Gewicht waren im Geruch besonders fein, darum sollte nach Ansicht von Simmons die Grenzzahl für die Dichte auf mindestens 0,935 erhöht werden, während das Maximum der optischen Drehung auf + 20° festzusetzen sei. Diese Anforderungen entsprechen aber nicht ganz den von Günther an Ort und Stelle gemachten Beobachtungen.

Zusammensetzung. Ein aus Albuñuelas (Provinz Granada) stammendes Salbeiöl untersuchte Dorronsoro[2]) genauer. Bei 710 mm Druck konnte er folgende Fraktionen destillieren: 164 bis 170°, 9,5%; 170 bis 180°, 38%; 180 bis 190°, 15,3%; 190 bis 203°, 8%; 203 bis 215°, 25%; Rückstand 4%. Die letzte Fraktion wurde teilweise fest. Ein andrer größerer Teil des Öls wurde unter vermindertem Druck wiederholt in verschiedenen Fraktionen destilliert; es gelang, darin folgende Bestandteile nachzuweisen: Cineol, in großer Menge vorhanden (Resorcinverbindung); d-Campher (Smp. 178°; Oxim, Smp. 120°); Linalool (Überführung mittels Chromsäuregemisch in Citral), Linalylacetat und -isovalerianat. Camphen war wahrscheinlich vorhanden; aus der Fraktion 170 bis 180° wurde durch Behandeln mit Kaliumpermanganat ein weißer Körper, Smp. 135 bis 136° (Camphencamphersäure), gewonnen. Nicht sicher nachzuweisen waren Pinen und Dipenten. Aus der Fraktion 156 bis 160° wurde direkt ein Nitrosochlorid vom Smp. 103° (Pinennitrosochlorid schmilzt bei 103°) erhalten. In Chloroform gelöst und mit Methylalkohol wieder ausgeschieden, hatte der Körper jedoch den Schmelzpunkt 93 bis 94° angenommen und gab ein Nitrolbenzylamin vom Smp. 103 bis 104° statt 122°. Dieses Verhalten deutete auf die gleichzeitige Anwesenheit eines zweiten Terpens, vielleicht Dipenten hin, dessen Nitrolbenzylamin bei 110° schmilzt.

---

[1]) Perfum. Record **16** (1925), 80. Siehe auch ebenda **14** (1923), 234.
[2]) Siehe S. 614, Anm. 7.

1090. Öl von Salvia triloba.

Ein der Firma Schimmel & Co.[1]) aus Jaffa übermitteltes syrisches Salbeiöl, dessen Stammpflanze nach Feststellung des Adjunkten am Botanischen Institut zu Wien, Herrn Dr. A. Ginzberger, *Salvia triloba* L. war, hatte nachstehende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9116, $\alpha_D - 3° 28'$, E. Z. 10,3, entsprechend 3,6 % Bornylacetat, löslich in 15 bis 16 Vol. 70 %igen Alkohols und in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Nach einer späteren Untersuchung enthält das Öl Cineol (Jodolverbindung, Smp. 113 bis 114°) und geringe Mengen l-Campher (Semicarbazon, Smp. 235 bis 236°). Die höchstsiedende Fraktion gab ein festes Semicarbazon, das mit Methylalkohol behandelt wurde. Im Rückstand blieb das Camphersemicarbazon. Beim Verdampfen der methylalkoholischen Lösung blieb ein Semicarbazon zurück, das nach nochmaligem Reinigen bei 162° schmolz und beim Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure nach Thujon roch[2]).

Ein Öl von *Salvia triloba* L., die man in Kalabrien kultiviert hatte, hatte nach L. Bonaccorsi[3]) folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9200, $\alpha + 10,4°$, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 1,68, V. Z. 8,66, V. Z. nach Actlg. 50,38, Carbonylverbindungen (als Citral[4]) berechnet) 5,84 %.

Ein Schimmel & Co. aus Jaffa bemustertes Salbeiöl, das wahrscheinlich von *Salvia triloba* stammte, hatte: $d_{15°}$ 0,9197, $\alpha_D - 2° 4'$, $n_{D20°}$ 1,46866, S. Z. 0,4, E. Z. 10,3, E. Z. nach Actlg. 41,1, löslich in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

1091. Öl von Salvia cypria.

Die auf der Insel Cypern wachsende *Salvia cypria* Ung. et Kotschy liefert ein blaßgelbes Öl[5]), dessen Geruch an Campher und Campheröl erinnert. An zwei Proben wurden folgende Konstanten beobachtet: $d_{15°}$ 0,9263 und 0,925, $\alpha_{D20°} - 6° 31'$ und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 81.

[2]) Ebenda April **1915**, 42.

[3]) Bull. uff. R. Staz. sperim. ind. Essenze **2** (1927), 4. Nach British chem. Abstracts B. **1928**, 210.

[4]) Nachgewiesen wurde Citral als solches nicht in diesem Öl.

[5]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 429.

— 22° 23′, V. Z. 13,9 und 8, V. Z. nach Actlg. 38,9 und 36, löslich in 0,8 und 1 Volumen 80 %igem Alkohol. Das Öl unterscheidet sich vom gewöhnlichen Salbeiöl durch seine Linksdrehung. Es enthält annähernd 75 % Cineol (Resorcinmethode) und ein wenig Campher.

Das eine von diesen Ölen stimmt ziemlich genau mit einem ebenfalls auf Cypern gewonnenen Öl überein, das Schimmel & Co.[1]) vom Imperial Institute erhalten hatten. Es war blaßgelb, von besonderem Geruch und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9263, α_D — 6° 15′, $n_{D20°}$ 1,46664, S. Z. 0, E. Z. 6,4, E. Z. nach Actlg. 36,0, mit Opalescenz löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, auch die anfangs klare Lösung in 90 %igem Alkohol opalisiert beim Verdünnen.

Mit diesem Öl ist möglicherweise ein Öl identisch, das von der großblütigen Form der Salbei stammen sollte, und das von O. Wallach[2]) untersucht worden ist. $d_{15°}$ 0,9084; α_D — 10,06°. Es enthielt keine Spur von Thujon, wohl aber l-α-Pinen (Nitrosopinen, Smp. 132°), Cineol (Bromwasserstoffverbindung) und l-Campher (Semicarbazon, Smp. 236°). Aus der Fraktion vom Sdp. 160 bis 175° ließ sich mittels salpetriger Säure ein kristallisierter Körper vom Smp. 85 bis 86° abscheiden, der sich nicht wie eins der bekannten Phellandrennitrite verhielt.

In der Literatur sind mehrere linksdrehende Salbeiöle von unbekannter botanischer Herkunft beschrieben worden. Da ihre Konstanten ziemlich gut mit denen von *S. cypria* und von *S. triloba* übereinstimmen, so ist es nicht ausgeschlossen, daß sie von einer dieser beiden Pflanzen abstammen.

Aus Syrien:

$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Löslich in
0,9175[3])	— 9° 35′	1,46734	—	7,3	—	1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.
0,9283[4])	— 4°	—	1,5	9,8	—	nicht in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Anscheinend verharzt.
0,9843[5])	— 6° 8′	—	—	—	—	1,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 94.

[2]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1905**, Heft 1. Sitzung vom 11. Februar 1905, S. 1.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 62.

[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[5]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 25.

Aus Korfu:

0,9153[1]	—15° 14′	1,46882	0,5	9,0	—	etwa 25 Vol. 70%igen Alkohols.
0,9132[1]	—15° 5′	1,46832	0,5	10,6	—	1,3 Vol. 80%igen Alkohols u. m.

Ein von Simmons[2]) untersuchtes sogenanntes griechisches Salbeiöl hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9139, α —15°, löslich in 1,2 Vol. 80%igen Alkohols, Estergehalt 3,5%, Gehalt an Gesamtalkoholen 9,6%. Über die Stammpflanze dieses Öls ist mit Sicherheit nichts bekannt. Vielleicht stammte es von der in Griechenland vorkommenden *Salvia pomifera* L.

1092. Muskateller Salbeiöl.

Essence de Sauge Sclarée. — Oil of Clary Sage.

Herkunft und Gewinnung. Die Muskateller Salbei, *Salvia sclarea* L., ist in Nordafrika und Südeuropa heimisch; sie wurde früher auch in Deutschland hin und wieder in Weinbergen angepflanzt und ist von dort aus verwildert. Die Pflanze wird in Deutschland[3]) und in Südfrankreich (Hérault, Gard, Vaucluse, Var, Alpes-Maritimes)[4]) zur Öldestillation kultiviert. Man destilliert die Blütenstände mit und ohne Blätter. Die Ausbeute ist außerordentlich schwankend, je nachdem mehr oder weniger Blätter mitdestilliert werden, oder ob die Pflanzenteile ganz frisch, abgewelkt oder ganz trocken der Destillation unterworfen werden. Berechnet man das Öl auf das frische Material, so erhält man zwischen 0,03 und 0,14%, und aufs trockne bezogen, zwischen 0,2 und 1%. In Frankreich[4]) werden aus frischen Blütenständen 0,05 bis 0,08, selten bis 0,1% Öl und darüber erhalten.

Aus Muskateller Salbei, die in Lorgues (Var) auf sonnigen Kalkabhängen oder in nicht bewässerten Olivenhainen angebaut worden war, erhielt J. Gattefossé[5]) 0,08 bis 0,3% Öl, aus Blütenständen von Pflanzen, die in sumpfigem Gelände in Villeurbanne bei Lyon kultiviert worden waren, aber nur 0,125%.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 81.
[2]) Perfum. Record **16** (1925), 80.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 44; Oktober **1894**, 38.
[4]) Parfum. moderne **5** (1912), 91.
[5]) Ebenda **15** (1922), 59.

B. Pater[1]) erzielte bei Pflanzen aus den Versuchsfeldern in Klausenburg folgende Ausbeuten, und zwar aus ausgedroschenen Pflanzen 0,33 %, aus blühenden 0,15 % und aus frischen Blättern 0,0021 %. Nach E. Kopp[2]) enthielten die Blütenstengel der in Rumänien angebauten Muskateller Salbei 0,15 %, die ganzen Pflanzen 0,017 %, die Blätter 0,0021 %, die getrockneten Blätter (Blumenstengel und Blätter) 0,14 % und die nach der Samengewinnung übriggebliebenen Stengel und die Spreu 0,18 bis 0,28 % ätherisches Öl.

Über die in Italien und Rußland erhaltenen Ölausbeuten siehe unter „Eigenschaften".

Die im Departement Var und an der Rhônemündung angebauten Pflanzen werden, wie Gattefossé[3]) berichtet, vor der Verarbeitung mit Wurzeln, Stengeln und Blättern auf Haufen geworfen und eine Zeitlang der Fermentation überlassen. Diese Vorbehandlung, die den Estergehalt des Öls nicht wesentlich verändern soll, hat man gewählt, da das Rohmaterial nicht sofort verarbeitet, sondern erst mit der Bahn nach Grasse geschafft wird. Das hier gewonnene Öl enthält Harze und stark riechende Oxydationsprodukte und eignet sich nicht zur Herstellung der terpenfreien Öle.

H. und H. Deel[4]) untersuchten den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) des Bodens auf Bildung und Zusammensetzung des Muskateller Salbeiöls. Der Boden, auf dem man die Kulturen von *Salvia sclarea* anlegte, wurde mit künstlichem Dünger gedüngt, der aus Nitrat- und Ammoniak-Stickstoff, Phosphorsäure und Kali in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt war. Die Wasserstoffionenkonzentration des Bodens stellte man zur Zeit der Ernte fest. Aus 6 verschiedenen Versuchen ergab sich auf Grund der geernteten Krautmengen der daraus destillierten Öle und ihrer Untersuchung folgendes: Das Optimum der Wasserstoffionenkonzentration hinsichtlich Ausbeute an Kraut, Gesamtausbeute an ätherischem Öl und Qualität des Öls (Estergehalt) lag bei 4,5. Auf die relative Ausbeute an Öl hatte p_H keinen großen Einfluß. Der bei der Wasserstoffionenkonzentration von 4,5 erzielte maximale Estergehalt des Öls lag bei 46,5 %. Demzufolge ist nach den Verfassern der Anbau von *Salvia sclarea* in einem Boden zu empfehlen, dessen Wasserstoffionenkonzentration etwa 4,5 beträgt.

[1]) Pharm. Monatsh. 5 (1924), 70. — Heil- und Gewürzpfl. 7 (1924/25), 140.

[2]) Pharm. Zentralh. 69 (1928), 677.

[3]) Parfum. moderne 15 (1922), 59.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. 39 (1926), 946.

Eigenschaften. Der Geruch ist angenehm lavendelartig und erinnert nach der Verdunstung der flüchtigeren Anteile auffallend an Ambra. Wie die Ausbeuten, so schwanken auch die Eigenschaften des Öls innerhalb sehr weiter Grenzen.

Bei deutschem Muskateller Salbeiöl wurde beobachtet: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,970, α_D links bis − 66° 25′, unter 30 Ölen nur ein einziges Mal schwach rechts, + 1° 8′, $n_{D20°}$ 1,466 bis 1,508, S. Z. 1 bis 17, E. Z. 18 bis 188 = 6,3 bis 65,8 % Ester, berechnet auf Linalylacetat. Zur Lösung sind von 90 %igem Alkohol bis 1,5 Vol. erforderlich, doch tritt bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels, infolge von Paraffinabscheidung, alsbald Opalescenz bis Trübung ein.

Französisches Öl: $d_{15°}$ 0,896 bis 0,930[1]), selten höher, bis 0,964, α_D — 11 bis − 63°[1]), $n_{D20°}$ 1,464 bis 1,474, S. Z. bis 1, E. Z. 110 bis 206[2]) = 38 bis 73 % Linalylacetat. Löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr Opalescenz bis Trübung. Von 90 %igem Alkohol genügen bis zu 0,5 Vol. zur Lösung, auf weiteren Alkoholzusatz tritt auch hier bei den meisten Ölen sehr bald Opalescenz bis Trübung ein.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften verschiedener französischer Öle gibt J. Gattefossé[3]):

Herkunft:	Nîmes	Vaucluse	Villeurbanne	Lorgues
$d_{20°}$	0,893	0,895	0,901 und 0,897	0,887 bis 0,898
α	—11°	—15° 6′	—23° 6′ und 22° 1′	—14° 6′
$n_{D20°}$	—	—	1,4660 und 1,4641	1,4655
Estergehalt als Linalylacetat	72,5 %	63,7 %	58,8 und 62,75 %	42,2 bis 66,7 %

Aus der in Kalabrien kultivierten, blühenden Pflanze erhielt A. Albricci[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,7 % eines goldgelben, angenehm riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,8990, α — 30° 48′, löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, V. Z. 163,1, V. Z. nach Actlg. 179,2, Ester (als Linalylacetat berechnet) 57,2 %, freie Alkohole (als Linalool berechnet) 4,34 %, Rückstand 9,66 %, V. Z. des Rückstands 70,0. Demnach kommt dieses Öl dem französischen Öl in seinen Konstanten nahe.

Nach G. Rovesti[5]) hatten italienische Muskateller Salbeiöle folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8658 bis 0,813 (? 0,913), α — 9° 31′ bis — 34° 43′, n 1,4692

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 40.

[2]) Parfum. moderne 5 (1912), 93.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 8 (1926), Nr. 12, S. XXI.

[5]) Ebenda **10** (1928), 122.

bis 1,4818, löslich in 0,8 bis 1,1 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 0,19 bis 0,4, V. Z. 98,93 bis 163,1, Ester als Linalylacetat 34,62 bis 54,88 %, V. Z. nach Actlg. 169,86 bis 218,8, freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$) 4,34 bis 23,48 %, gebundene Alkohole 27,2 bis 43,12 %.

Aus dem frischen, blühenden Kraute der auf der Krim wildwachsenden *Salvia sclarea* gewannen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,026 % eines Öls mit den Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9086, α_D — 93,50°, $n_{D20°}$ 1,5060, S. Z. 0,66, E. Z. 5,84, E. Z. nach Actlg. 48,34 (Estergehalt 2,04 %, Alkoholgehalt 13,79 %).

Über verschiedene rumänische Öle berichtet E. Kopp[2]). Das aus den grünen, kultivierten Pflanzen destillierte Öl war lichtgrün, das aus dem trocknen Kraute gewonnene lichtgelb, das aus den reifen Stengeln und der Spreu destillierte gelblichbraun gefärbt. Die verschiedenen Öle hatten die Konstanten:

	aus getrocknetem Kraut	aus grünen Pflanzen	aus Stengeln und Spreu
$d_{15°}$	0,9651	0,9605	0,9261
α_D	— 4,5°	— 6,3°	— 8,8°
$n_{D20°}$	1,4882	1,4790	1,4695
Löslichkeit in 80 %igem Alkohol	in 20 Vol. trübe	in 20 Vol. trübe	in 10 Vol. trübe
Löslichkeit in 90 %igem Alkohol	in 0,5 Vol., bei weiterem Zusatz Trübung	in 0,5 Vol., bei weiterem Zusatz Trübung	in 0,5 Vol., bei weiterem Zusatz schwache Opal.
S. Z.	9,9	11,0	5,6
E. Z.	119,3	162,6	169,2
E. Z. nach Actlg. . .	185,5	183,5	203,1
Linalylacetat[3]) . . .	41,8 %	56,9 %	59,2 %[5])
Gesamtlinalool[3]) . .	59,3 %	58,5 %	65,8 %[5])
freies Linalool[3]) . . .	26,5 %	13,8 %	19,2 %[5])

Zusammensetzung. Roure-Bertrand Fils[4]) haben nach dem Verseifen aus dem Öl größere Mengen Linalool isoliert, das durch das bei 65° schmelzende Phenylurethan gekennzeichnet wurde. Wenn auch in den Verseifungslaugen die Säure nicht bestimmt wurde, so macht doch der lavendelähnliche Geruch einen Gehalt des Öls an Linalylacetat wahrscheinlich, worauf schon früher hingewiesen worden ist[5]). Neben dem veresterten enthält das Öl auch freies Linalool[6]).

[1]) Riechstoffindustrie **1926**, 219.

[2]) *Loc. cit.*

[3]) Da sich Linalool nach der Acetylierungsmethode nicht quantitativ bestimmen läßt, ist die Zuverlässigkeit dieser Zahlen sehr fraglich.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1908**, 10.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 38.

[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

Den Gehalt an freiem und gebundenem Alkohol mittels der Formylierungsmethode von Glichitch[1]) bestimmte A. Chiris[2]) an zwei eigenen Destillaten. $d_{15°}$ 0,964 und 0,897; α_D — 13° und — 17° 52′; S. Z. 0,42 und 0,42; E. Z. 152,2 und 110,6; E. Z. nach Formylierung 255,5 und 236,25; Estergehalt ($C_{12}H_{20}O_2$) 53,27 % und 38,71 %, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 32,56 % und 39,18 %, gebundene Alkohole 41,86 % und 30,42 %, Gesamtalkohole 74,42 % und 69,60 %. Ähnlich wie beim Lavendelöl[3]) war auch hier eine Beziehung zwischen dem Gehalt an freiem und gebundenem Alkohol zu erkennen, und zwar war das esterarme Öl reicher an freiem Alkohol als das esterreichere Öl.

EXTRAKTÖL. Absolutes Muskateller Salbeiöl (essence absolue), das durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln aus den Blättern von *Salvia sclarea* L. als feste, schwach saure Masse erhalten worden war[4]), hatte nach Y. Volmar und A. Jermstad[5]) folgende Konstanten: Erstp. 35 bis 36°, d 0,9826, $[\alpha]_{D18°}$ + 4,12° (in alkoholischer Lösung), $n_{D20°}$ 1,5038, S. Z. 4,81, V. Z. 49,30, V. Z. nach Actlg. 81,60, Abdampfrückstand auf dem Wasserbad 73,74 %. Die weitere Untersuchung ergab etwa folgende Zusammensetzung des absoluten Öls: Eine kleine Menge freier Essigsäure und Spuren einer nicht gesättigten Säure, 21,8 % flüchtiger Bestandteile, die aus geringen Mengen eines Esters $C_7H_{12}O_2$ und zu etwa $^4/_5$ aus Linalylacetat und zu $^1/_5$ aus Linalool bestanden, eine kleine Menge eines Stoffes mit den physikalischen Eigenschaften des Cedrens ($d_{15°}$ 0,9123; $\alpha_{D15°}$ — 40,1°; $n_{D20°}$ 1,5122), 42,2 % einer Sclareol genannten kristallinischen Verbindung und 28 % eines Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{26}O$ ($d_{15°}$ 0,9841; $\alpha_{D20°}$ + 24° 47′; $n_{D20°}$ 1,5138).

---

[1]) Siehe Bd. I, S. 733.

[2]) Les Parfums de France **1924**, 263.

[3]) Siehe S. 655, Anm. 1.

[4]) Durch Extraktion der Drogen (Blüten, Blätter usw.) mit flüchtigen Lösungsmitteln (z. B. Petroläther) gewinnt man zunächst die Essences concrètes oder Essences solides. Wenn man diese mit starkem Alkohol behandelt, gehen in der Hauptsache nur die Duftstoffe in Lösung, während die Harz- und Wachsanteile zurückbleiben. Essences absolues sind die eingeengten alkoholischen Auszüge der Essences concrètes. Es scheint sich in diesem Falle aber weniger um das flüssige als um das konkrete Extrakt zu handeln.

[5]) Compt. rend. **186** (1928), 517; 783.

Sclareol, eine geruch- und geschmacklose Verbindung der Formel $C_{54}H_{63}O_3$ (? Gesetz der paaren Atomzahlen) hat folgende Konstanten: Smp. 104 bis 105°, Sdp. 182° [1 mm], $[\alpha]_{D20°}$ —6,12° (in absolutem Alkohol), unlöslich in Wasser und Lauge, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther usw. Mit geschmolzener Trichloressigsäure gibt Sclareol in Chloroform eine kirschrote, mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote und mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Färbung. Brom wird in der Kälte entfärbt. Hieraus und aus dem weiteren Verhalten gegen andere Reagenzien ging hervor, daß Sclareol ein ungesättigter, mehrwertiger, tertiärer, den Phytosterinen und Cholesterinen nahestehender Alkohol ist. Die Oxydation des Alkohols mit Kaliumpermanganat in Aceton führte zu einer nicht sauren Verbindung $C_{17}H_{30}O_2$ (Smp. 97°) und zu einer Säure $C_{18}H_{35}O_2 \cdot COOH$ (Smp. 160,5°), welche die Verfasser Sclareolsäure nannten. Bei der Oxydation des Sclareols mit Chromsäure wurde eine nicht saure Verbindung $C_{18}H_{30}O_2$ (Smp. 125°) erhalten.

1093. Öl von Salvia Grahami.

Das in Kalabrien aus *Salvia Grahami* Benth. gewonnene ätherische Öl hatte nach A. Albricci[1]) die Konstanten: $d_{27°}$ 0,9137, $\alpha_{D27°}$ + 1° 12′, V.Z. 44,89, V.Z. nach Actlg. 98,50, auf dem Wasserbade nichtflüchtiger Rückstand 18,52 %, carbonylhaltige Verbindungen (berechnet als Citral) 1,17 %[2]).

1094. Öl von Salvia glutinosa.

Durch Wasserdampfdestillation des getrockneten, blühenden, bei Rodero (Como) gesammelten Krautes der klebrigen Salbei, *Salvia glutinosa* L., einer in Südeuropa, besonders in Nord- und Mittelitalien, sehr verbreiteten Labiate, gewann P. Rovesti[3]) 0,038 % eines im Geruch an Muskat und leicht an Ambra erinnernden, stark riechenden Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9217, $[\alpha]_{D20°}$ —5,42°, $n_{D20°}$ 1,4713, löslich in 1,2 Vol. 85 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz von Alkohol Trübung, E. Z. 84, E. Z. nach Actlg. 148,3, freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 17,68 %, gebundene Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 23,1 %. Die Fraktion 86 bis 89° (10 mm) roch nach der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure nach Citral, was auf die Gegenwart von Linalool schließen ließ. Mit Schiff's Reagens färbte

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 29.
[2]) Nähere Angaben fehlen.
[3]) Profumi italici 4 (1926), 165.

sich das Öl violett (Gegenwart von Aldehyden). Ferner waren kleine Mengen von Phenolen vorhanden. Das stärker als Muskateller Salbeiöl riechende und sehr harzreiche Öl dürfte sich nach Rovesti vielleicht als Fixiermittel gut verwenden lassen.

1095. Öl von Salvia grandiflora.

Aus dem halbtrockenen Kraut der massenhaft auf der Krim verbreiteten *Salvia grandiflora* Etling. gewannen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,19 % eines Öls mit folgenden Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,8985, α_D − 11,0°, $n_{D20°}$ 1,4833, löslich in 4,1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,45, E. Z. 9,56, E. Z. nach Actlg. 46,61. In dem Öl waren α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 99°; Oxydation zu Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 203 bis 204°), β-Pinen (?; Nopinsäure, Smp. 124 bis 126°), Camphen (Isoborneol, Phenylurethan, Smp. 138°), d-Campher (Smp. 174 bis 176°); Semicarbazon, Smp. 230 bis 232°), Caryophyllen (?; Nitrosochlorid, Smp. 165 bis 170°; Nitrosat, Smp. 158°) und wahrscheinlich Borneol und ein nicht identifizierter Aldehyd vorhanden.

1096. Öl von Salvia pratensis.

Aus den getrockneten, fast blütenlosen Blättern der Wiesensalbei, *Salvia pratensis* L., gewannen Schimmel & Co.[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,0045 % eines braungelben, bei Zimmertemperatur festen, eigenartig riechenden Öls. Nach J. Klug[3]), der das Öl untersuchte, enthielt es 29,5 % Phenole und freie Säure. Das phenolfreie Öl hatte die V. Z. 32,9.

Das getrocknete Kraut der auf der Krim wachsenden *Salvia pratensis* L. lieferte nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[4]) bei der Wasserdampfdestillation 0,05 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9040, α_D − 4,15°, $n_{D20°}$ 1,4955, löslich in 9,5 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 2,51, E. Z. 25,13.

---

[1]) Riechstoffindustrie **1926**, 218.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 92.

[3]) Über die Sekretdrüsen bei den Labiaten und Kompositen. Inaugural-Dissertation. Frankfurt a. M. **1926**.

[4]) Riechstoffindustrie **1926**, 219.

1097. Öl von Salvia lanceolata.

Aus den Blättern, Blüten und kleinen Zweigen von *Salvia lanceolata* Brouss., einer „Purpur Salbei“ (purple sage) genannten, auf dem felsigen Ufer des Pyramid Lake in Nevada vorkommenden Labiate, gewannen M. Adams und R. Billinghurst[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,23 % eines stark riechenden Öls: d_{18° 0,9254, $[\alpha]_{D20^\circ} + 2{,}35^\circ$, n_{D20° 1,4771.

1098. Öl von Ramona stachyoides.

Ramona stachyoides (Benth.) Briquet (*Audibertia stachyoides* Benth.; *Salvia mellifera* Greene) ist eine im südlichen Kalifornien vorkommende, dort „Black sage“ genannte, strauchartige Labiate. Die frischen, blühenden Pflanzen lieferten F. Rabak[2]) 0,75 % farbloses, nach Campher riechendes Öl von den Eigenschaften: d_{24° 0,9144, $\alpha_D + 30{,}2^\circ$, n_{D24° 1,4682, S. Z. 2, E. Z. 2,5, E. Z. nach Actlg. 27,1, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr als 3½ Volumen trübt sich die Lösung. Bei — 15° schieden sich aus dem Öl 11,3 % d-Campher aus (Smp. 174 bis 175°; Smp. des Semicarbazons 232 bis 233°). Von freien Säuren enthielt es geringe Mengen Ameisensäure, von gebundenen Säuren Essigsäure und möglicherweise eine Spur Ameisensäure. Weitere Bestandteile des Öls sind etwa 22,5 % Cineol (Smp. der Jodolverbindung 111 bis 112°) sowie vielleicht Pinen, Thujon und Borneol. Der Gesamtcamphergehalt betrug etwa 40 %.

Später ist das Öl von C. E. Burke und C. C. Scalione[3]), die es aus im Februar gesammelten Blättern und Zweigen in einer Ausbeute von etwa 0,9 % destilliert hatten, untersucht worden. Das Material war auf dem Transport etwas eingetrocknet. Die Eigenschaften des Öls waren: d_{15° 0,8979, $\alpha_D + 24{,}4^\circ$, n_D 1,4729, S. Z. 2,2, E. Z. 1,6, unlöslich in 70 %igem Alkohol. In der Kälte schied sich nichts Festes aus im Gegensatz zu dem von Rabak untersuchten Öl. Gefunden wurden in dem Öl 6 % α-Pinen (Smp. des Chlorhydrats 131°), 30 % Cineol (Phosphorsäure-

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **49** (1927), 2896.

[2]) U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. No. 235, S. 14; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 103.

[3]) Journ. ind. eng. Chemistry **6** (1914), 804.

methode; Nachweis durch die Jodolverbindung), 25 % inaktive Terpene, 8 % Thujon (Sdp. 200°; d 0,917; α 25,9°; Tribromid, Smp. 122°), 25 % Campher und 5 % verharzte Anteile. Die inaktiven Terpene bestehen vielleicht aus Dipenten und Terpinen. Spuren eines festen Bromids deuteten auf die Anwesenheit des erstgenannten Körpers, während ein brauner Niederschlag, der sich beim Schütteln mit Beckmannscher Chromsäuremischung bildete, auf Terpinen hinwies[1]).

In dem von Rabak untersuchten Öl waren mehr hochsiedende Bestandteile vorhanden, was wohl mit der Tatsache zusammenhängt, daß das Destillationsmaterial später gesammelt worden war.

1099. Öl von Meriandra dianthera.

Herkunft. Das Öl, das ihnen aus Erythraea als Salbeiöl zugeschickt worden war, wurde zuerst von Schimmel & Co.[2]) untersucht, nachdem als Stammpflanze von Dr. R. Gießler in Leipzig *Meriandra dianthera* Briq. (*M. benghalensis* Benth.) bestimmt worden war. Diese Labiate ist auf den Hochebenen Abessiniens und Erythraeas weit verbreitet und findet wegen ihrer an Salbei erinnernden aromatischen Eigenschaften vielfach in der Volksmedizin und als Gewürz Verwendung.

Bei der Destillation des trocknen Krautes wurden von Schimmel & Co. 1,5 %, von A. de Benedictis[3]) 1,6 %, von F. C. Palazzo und E. Alinari[4]) aus jüngerem Kraut 0,64, aus älterem 0,87 % Öl erhalten. Frische, in Palermo kultivierte Blätter gaben nach F. Bruno[5]) 0,134 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Das rosmarin- oder salbeiähnlich riechende Öl ist dickflüssig oder von breiartiger Konsistenz, beim Einstellen in eine Kältemischung erstarrend. d_{15° 0,946 bis 0,964; α_D —0° 30′ bis —1°; n_{D20° 1,471 bis 1,486; S. Z. 1 bis 5,8; E. Z. 9,3 bis 14,8; löslich in 2 Vol. 70 %igem Alkohol.

Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil des Öls ist, wie Schimmel & Co. feststellten, und was später Palazzo und

---

1) Vgl. von Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 815.

2) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 106.

3) F. Cavara, Riv. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 13.

4) Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale, April 1924.

5) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **9** (1927), 264.

Alinari bestätigten, d-Campher (Smp. 176°; Oxim, Smp. 118,5°; Semicarbazon, Smp. 233°). Der Gehalt an Campher ist, auf wildwachsendes Kraut bezogen, 0,28 %[1]), auf kultiviertes, trocknes 0,09 %[2]). Das Öl enthält außerdem[1]) in größerer Menge Cineol (mit Phosphorsäure isoliert), ferner Camphen (Isoborneol, Smp. 211 bis 212°), wahrscheinlich etwas Pinen und vielleicht monocyclische Terpene (Limonen, Dipenten usw.).

Palazzo und Alinari sind der Ansicht, daß es sich lohnen würde, das Öl im großen auf Campher zu verarbeiten. Da der Camphergehalt bei der in Palermo kultivierten Pflanze viel geringer war als bei der wilden, und demnach Klima und Bodenbeschaffenheit eine Rolle zu spielen scheinen, so glaubt Bruno hingegen, den Anbau der *Meriandra* für industrielle Zwecke in Italien nicht empfehlen zu können. P. Rovesti[3]) schlägt vor, das im großen von Campher befreite Öl als Ersatz für Rosmarinöl zu verwerten.

1100. Öl von Perovskia atriplicifolia.

Perovskia atriplicifolia Benth. ist eine in Westtibet, Afghanistan und Belutschistan vorkommende Labiate. Aus den Blüten dieser Pflanze gewann M. G. Rao[4]) durch Dampfdestillation unter Druck 1 % (auf lufttrockene Substanz bezogen) eines hellolivgrünen, stark campherartig riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{30°}^{30°}$ 0,8943, $n_{D30°}$ 1,4748, $[\alpha]_{D40°}$ + 8,53°, S. Z. 0,2, E. Z. 30,4, E. Z. nach Actlg. 49,22, Estergehalt 10,8 %, Alkoholgehalt 5,4 %. Die weitere Untersuchung der gewonnenen Fraktionen ergab, daß in dem Öl etwa 50 % Terpene (darunter d-α-Pinen, β-Pinen und Camphen), 15 bis 18 % Alkohole und Ester (hauptsächlich d-Borneol und Bornylacetat), im übrigen Sesquiterpene (hauptsächlich α-Caryophyllen und Aromadendren) vorhanden waren. Cineol schien dem Geruch nach zugegen zu sein. — Das Öl kommt nach Ansicht des Verfassers vielleicht für die Gewinnung von d-Borneol in Betracht, von dem 8,5 % isoliert wurden.

---

[1]) Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale, April 1924.

[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **9** (1927), 264.

[3]) Annali di Chim. applic. **17** (1927), 566.

[4]) Quarterly Journ. Indian chem. Soc. **3** (1926), 141. Nach Chem. Zentralbl. **1926**, II. 1698.

1101. Öl von Monarda punctata.

Herkunft. Die in Nordamerika Horse Mint genannte, perennierende *Monarda punctata* L. wächst dort wild auf leichten, sandigen Böden und ist über ein vom südlichen New-York, Florida, Wisconsin, Kansas und Texas begrenztes Gebiet verbreitet[1]). Wegen des nicht unbeträchtlichen Gehalts der Pflanze an Thymol ist ihr Anbau in den Vereinigten Staaten empfohlen[1]) und ausgeführt worden[2]). Auch auf Montserrat[3]) hat man die *Monarda* versuchsweise angepflanzt. Die Kulturen dürften aber jetzt, nachdem das Thymol auf synthetischem Wege hergestellt wird, wieder aufgegeben sein.

Die Pflanze gibt bei der Destillation im frischen Zustand bis 1 %, im trocknen etwa 3 % ätherisches Öl. Die Ausbeute aus trocknen Blüten betrug 0,345 %[4]).

Eigenschaften. Gelbrotes oder bräunliches Öl von scharfem thymian- und minzartigem Geruch. d_{15° 0,930 bis 0,940; α_D meist inaktiv oder schwach rechts oder links. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dem Öl Thymol in dicken Kristallen oder Krusten ab. Der Gehalt an Thymol beträgt 44 bis 61 %[5]), der an Phenolen überhaupt 60 bis 70 %. Ein nur aus Blüten gewonnenes Öl hatte d_{22° 0,9652[4]).

Zusammensetzung. Das Thymol ist von A. E. Arppe[6]) im Jahre 1846 im Monardenöl aufgefunden worden.

Nach einer Untersuchung von H. J. M. Schröter[7]) sollen 50 % eines linksdrehenden Kohlenwasserstoffs vom Sdp. 170 bis 173°, 25 % eines rechtsdrehenden (!), nicht kristallisierenden Thymols und ein Körper $C_{10}H_{18}O$ (?) vom Sdp. 240 bis 250° in dem Öl enthalten sein. Diese wenig Vertrauen erweckenden Angaben lassen es zweifelhaft erscheinen, ob Schröter wirklich das Öl von *Monarda punctata* L. in Händen hatte.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1885**, 20. — F. Rabak, Americ. Perfumer **5** (1910), 220. — S. C. Hood, U. S. Dept. of Agriculture, Bull. No. 372; Americ. Journ. Pharm. **88** (1916), 287; Bericht v. Schimmel & Co. **1916**, 81; **1917**, 104.

[2]) G. A. Russel, Americ. Perfumer **15** (1920), 365; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 74.

[3]) Perfum. Record **10** (1919), 19.

[4]) H. G. Hewitt, Journ. Americ. pharm. Assoc. **17** (1928), 457.

[5]) Vgl. N. Wakeman, The Monardas. Madison 1911. Bulletin of the University of Wisconsin No. 448.

[6]) Liebigs Annalen **58** (1846), 41.

[7]) Americ. Journ. Pharm. **60** (1888), 113.

Um in bezug auf die Stammpflanze ganz sicher zu gehen, ließen W. R. Schumann und E. Kremers[1]) die von ihnen zur Destillation benutzten Pflanzen vorher durch eine botanische Autorität bestimmen. Das aus frischen, in der Nähe von Madison (Wisconsin) wildwachsenden Pflanzen destillierte Öl enthielt 61 % Thymol (bestimmt nach dem in Bd. I, S. 756 beschriebenen Verfahren von Kremers und Schreiner). Die Hauptmenge der Nichtphenole bestand aus Cymol, $C_{10}H_{14}$, dessen Nachweis durch die Darstellung der bei 155 bis 156° schmelzenden Oxyisopropylbenzoesäure geführt wurde[2]). Die Fraktion 186 bis 202° war sauerstoffhaltig und enthielt, wie es schien, Linalool.

Neben Thymol ist nach W. E. Hendricks und E. Kremers[3]) ein zweites Phenol, Carvacrol (Phenylurethan, Smp. 140°[4])), zugegen. Ferner wurden in dem Öl Spuren von d-Limonen durch Darstellung des bei 94° schmelzenden Limonennitrolbenzylamins nachgewiesen.

D. C. L. Sherk[5]) stellte in dem Öl die Gegenwart von Thymohydrochinon (Smp. 141°) fest.

1102. Öl von Monarda citriodora.

Herkunft und Ausbeute. Die in Nordamerika als Lemon Mint bekannte *Monarda citriodora* Cerv. ist von Illinois bis nach Nebraska und Texas verbreitet[6]).

Bei der Destillation von trocknem, blühendem Kraut erhielt I. W. Brandel[7]) etwa 1 % Öl.

Eigenschaften. Ein citronenartig riechendes Öl von rötlicher Farbe. d_{20° 0,9437[7]) bis 0,9603[8]). Phenolgehalt 65 bis 80 %; Aldehydgehalt 1,2 bis 4 %.

[1]) Pharm. Review **14** (1896), 223.

[2]) Über das Cymol des Öls und über seine Derivate s. Johnston, Merrit und R. E. Kremers, Journ. Americ. pharm. Assoc. **12** (1923), 222.

[3]) Pharm. Archives **2** (1899), 73.

[4]) Science **51** (1920), 397; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 53.

[5]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 417.

[6]) N. Wakeman, *loc. cit.* S. 8.

[7]) Pharm. Review **22** (1904), 153.

[8]) C. Lefebvre u. N. Wakeman, Midland Drugg. and pharm. Review **44** (1910), 526.

Zusammensetzung[1]. Die Hauptmenge des Öls besteht aus Carvacrol (Benzoylverbindung des Nitrosoderivats, Smp. 110°), vielleicht mit kleinen Mengen Thymol. Die höchstsiedenden Phenolanteile enthalten Thymohydrochinon (Smp. 140°). Der Aldehyd scheint, dem Geruch nach, ganz oder doch größtenteils Citral zu sein. Möglicherweise ist auch Cymol zugegen. Der Schmelzpunkt der bei der Oxydation der Cymolfraktion erhaltenen Säure wurde zu 124° (statt 156°) gefunden.

1103. Öl von Monarda didyma.

Herkunft und Ausbeute. Flückiger[2]) erwähnt das Öl der in Nordamerika einheimischen *Monarda didyma* L. mit folgenden Worten: „1796 beobachtete Apotheker Brunn in Güstrow einen kristallinischen Absatz im Öle von *Monarda didyma* L. (wahrscheinlich Thymol), welches, wie es scheint, damals aus Amerika eingeführt wurde."

Eine spätere, von I. W. Brandel[3]) ausgeführte Untersuchung zeigte jedoch, daß das Öl weder Thymol noch Carvacrol enthält, und es ist deshalb anzunehmen, daß die früheren Forscher das Öl einer andern *Monarda*-Art in Händen gehabt haben.

Das trockne Kraut gab bei der Destillation 0,03 %[3]), halbtrocknes nach Schimmel & Co. 0,04 %[4]) Öl, Stengel und Blätter lieferten 0,096 %[5]) und halbwelke Blüten 0,26 bis 0,32 %[5])[6]) Öl.

Eigenschaften. Blaßgelbes bis rötlichbraunes Öl von süßlich balsamischem, lavendelartigem, an Linalool und dessen Ester erinnerndem Geruch, der schwach an Ambra anklingt.

Nr.	Destilliert aus	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S.Z.	E.Z.	Löslich in
1.	trocknem Kraut[3])	0,902 b. 20°	−10°	—	—	—	
2.	halbtrocknem Kraut[4])	0,8786	−24° 36′	1,46763	—	—	1,5 bis 2 Vol. 70%igen Alkohols, bei mehr Trübung infolge Paraffinabscheidung.
3.	fast trock. Stengeln und Blättern[5])	0,8855	−32° 38′	1,46892	5,5	20,4	2 u. m. Vol. 70%igen Alkohols, bei mehr Trübung.
4.	halbwelken Blüten[5])	0,8665	7° 30′	1,46892	2,4	4,4	20 u. m. Vol. 70%igen Alkohols, unter Paraffinabscheidung.
5.	—[6])	0,8740	15° 45′	1,46743	4,6	5,6	3 u. m. Vol. 70%igen Alkohols, bei 6 Vol. Paraffinabscheidung.

[1]) Pharm. Review **22** (1904), 153.
[2]) Arch. der Pharm. **212** (1878), 488.
[3]) Pharm. Review **21** (1903). 109.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 101.
[5]) Ebenda Oktober **1908**, 89.
[6]) Ebenda Oktober **1909**, 78.

1104. Öl von Monarda fistulosa.

Herkunft und Ausbeute. *Monarda fistulosa* L., in Nordamerika unter der Bezeichnung Wild Bergamot bekannt, liefert bei der Destillation ein ähnliches Öl wie *Monarda punctata*[1]).

Die Ausbeute aus frischem, blühendem Kraut beträgt 0,3 bis 1 %[2]), meist 0,5 bis 0,75 %[3]), während aus trockenen Blumenblättern 2,71[4]) bis 3,1 %[5]) erhalten werden.

Eigenschaften. Das spez. Gewicht einer Anzahl Öle, die aus den ganzen blühenden Pflanzen in verschiedenen Vegetationsstadien während der Monate Juni bis September erhalten worden waren, lag zwischen 0,916 und 0,941. Drehung schwach links. Der Gehalt an Phenol (Carvacrol) schwankte zwischen 52 und 72 %. Ein durch Destillation der von Stengeln befreiten Blätter erhaltenes, strohgelbes Öl hatte $d_{20°}$ 0,9241 und $\alpha_D - 0°9'$; das aus den Blumenblättern destillierte Öl war rotbraun; d 0,9586; es war ebenfalls carvacrolhaltig[4]).

Eine kleine Krautprobe, die vor der Blüte geschnitten war, und die im halbwelken Zustand verarbeitet wurde, gab bei der Destillation mit Wasserdampf 0,3 % eines tief rotbraunen Öls mit dem spezifischen Gewicht 0,9219 (15°). Beim Schütteln des Öls mit 5 %iger Kalilauge wurden von ihr etwa 30 % aufgenommen. Hiervon bestand der größte Teil aus Carvacrol, während Thymol nur in Spuren zugegen war[6]).

Aus lufttrockenen Blüten gewann K. H. Rang[5]) durch Wasserdampfdestillation und Kohobieren des Destillationswassers insgesamt 3,1 % tiefrotes Öl mit der Dichte $d_{23,3°}$ 0,874. Durch Schütteln des in Heptan gelösten Öls mit 5 %iger Kalilauge wurden 35,4 Vol.-% Carvacrol isoliert.

Zusammensetzung. Das Öl enthält neben wenig Limonen (Nitrolbenzylamin, Smp. 93°)[7]) Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure,

[1]) E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 207. — E. J. Melzner und E. Kremers, Pharm. Review **14** (1896), 198.

[2]) F. Rabak, Americ. Perfumer **5** (1910), 221.

[3]) N. Wakeman, *loc. cit.*

[4]) J. J. Beck u. I. W. Brandel, Pharm. Review **21** (1903), 109.

[5]) Rang, Journ. Americ. pharm. Assoc. **17** (1928), 526.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1924**, 59.

[7]) W. E. Hendricks und E. Kremers, Pharmaceutical Archives **2** (1899), 76.

Smp. 156°) und Carvacrol (67 %, bestimmt mit verd. Lauge). Dieses Phenol wurde nachgewiesen durch Darstellung von Dicarvacrol (Smp. 147 bis 148°), von Carvacrolsulfosäure (Smp. 58 bis 59°), Nitrosocarvacrol (Smp. 153 bis 154°) und Dinitrocarvacrol (Smp. 117 bis 119°). Ein weiteres Phenol ist das in kleiner Menge von E. Kremers und I. W. Brandel aufgefundene Thymohydrochinon (Smp. 140°). Außerdem ist Thymochinon[1]) vorhanden. Es ist dies insofern besonders bemerkenswert, als ein Chinon bisher in einem ätherischen Öl noch nicht aufgefunden worden war.

Das gleichzeitige Vorkommen dieser beiden Verbindungen läßt vermuten, daß das Öl von *Monarda fistulosa* seine Farbe diesen beiden Bestandteilen verdankt, die sich darin wahrscheinlich zum stark gefärbten Chinhydron vereinigt haben.

Bei der Wasserdampfdestillation des mit Säure aus der Alkalilauge abgeschiedenen Phenols setzte sich im Kühler eine rote, kristallinische Substanz ab, die nach ihrer Sublimation bei 256 bis 266° schmolz und sich gegen Alkalien ähnlich wie Alizarin verhielt[2]). Später hat S. K. Suzuki[3]) feststellen können, daß in der roten Substanz kein Alizarin vorlag, und erst N. Wakeman[4]) gelang es, zu zeigen, daß der Körper aus Dioxythymochinon (grüner Niederschlag mit Bleiacetat) besteht.

Der im Öl enthaltene Alkohol hat vermutlich die Formel $C_{10}H_{17}OH$[5]). E. Kremers hat in Gemeinschaft mit N. Wakeman[6]) Versuche über die quantitative Bestimmung der in den Blättern von *Monarda fistulosa* vorkommenden Oxydase[7]), die das in dieser Pflanze enthaltene Hydrothymochinon oxydiert, ausgeführt und im Anschluß daran Untersuchungen über diese beiden Verbindungen angestellt. Besonders erwähnt sei nur, daß Thymochinon, in Alkohol oder Limonen gelöst, zu Thymochinhydron oder Thymohydrochinon reduziert wurde.

[1]) J. J. Beck u. I. W. Brandel, Pharm. Review **21** (1903), 109.

[2]) E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 207. — E. J. Melzner und E. Kremers, Pharm. Review **14** (1896), 198.

[3]) Midland Drugg. and Pharm. Review **44** (1910), 342.

[4]) *Loc. cit.* S. 23.

[5]) I. W. Brandel u. E. Kremers, Pharm. Review **19** (1901), 200.

[6]) Ebenda **26** (1908), 314, 329, 364.

[7]) Über die Oxydase vgl. auch F. Rabak, ebenda **22** (1904), 190 und D. B. Swingle, ebenda 193.

Außer den schon früher gefundenen Bestandteilen Carvacrol, p-Cymol, Thymohydrochinon, Thymochinon und Dioxythymochinon hat E. R. Miller[1]) in dem Öl nachgewiesen: d- und l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 103°; Nitrolpiperidin, Smp. 117 bis 118°), zwei andre, nicht näher identifizierte Terpene, Butyraldehyd (p-Nitrophenylhydrazon, Smp. 90 bis 92°), Isovaleraldehyd (p-Nitrophenylhydrazon, Smp. 111°), Piperonal (?), Dihydrocuminalkohol, einen nicht näher identifizierten Alkohol, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure (Analysen der Silbersalze) und basische Körper. Im Destillationswasser waren enthalten: Aceton, Formaldehyd, Methylalkohol, Ameisensäure und Essigsäure.

1105. Monardellaöl.

Aus dem lufttrockenen Kraute einer *Monardella*-Art, wahrscheinlich *Monardella lanceolata* Gray, einer unter der Bezeichnung „Western Pennyroyal" bekannten, in Kalifornien (Yosemitetal) verbreiteten Labiate, gewann E. R. Ritter[2]) durch Wasserdampfdestillation 1 % eines Öls mit den Konstanten: $d_{25°}$ 0,9392, $\alpha_D + 17{,}4°$, $n_{D18°}$ 1,4908. Die physikalischen Konstanten, die denen des Pulegons sehr nahe kommen, deuten darauf hin, daß das Öl hauptsächlich aus Pulegon besteht. Das Keton wurde durch das Semicarbazon (Smp. 167°) und das (Isopulegon-)Oxim (Smp. 118 bis 120°) nachgewiesen.

1106. Melissenöl.

Oleum Melissae. — Essence de Mélisse. — Oil of Balm.

Herkunft. Die Melisse, *Melissa officinalis* L., ist in den nördlichen Mittelmeerländern von Spanien bis zum Kaukasus einheimisch und wird als Garten- sowie als Arzneipflanze in Europa und Nordamerika kultiviert[3]).

[1]) Circular Univ. of Wisconsin Nr. 4, Oktober 1918. — Midland Druggist and pharm. Review **54** (1920), 146.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **16** (1927), 828.

[3]) Über den Anbau s. H. Geiger, Heil- u. Gewürzpfl. 1 (1917), 33, 68, 102; Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 91.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Melissenöl des Handels ist kein reines Destillat der Melisse, sondern entweder ein über Melissenkraut destilliertes Citronenöl *(Oleum Melissae citratum)* oder Citronellöl, oder aber nur ein fraktioniertes Citronellöl. Die Ölausbeute aus dem Kraute von *Melissa officinalis* L. ist nämlich so minimal, daß der Preis für echtes Öl unerschwinglich hoch werden würde.

Ein aus getrocknetem Kraut von Schimmel & Co. destilliertes Öl war bei gewöhnlicher Temperatur fest und enthielt, wie durch die Doebnersche Reaktion festgestellt wurde, Citral[1]). Später wurde von derselben Firma das frische Kraut zweier verschiedener Varietäten der Melisse[2]) der Destillation unterworfen.

1. Frisches Kraut, im Beginn der Blüte stehend; Ölausbeute 0,014 %; $d_{15°}$ 0,924; $\alpha_D + 0° 30'$. Das Öl besaß einen sehr angenehmen Melissengeruch.

2. Frisches, in voller Blüte stehendes Kraut; Ausbeute 0,010 %; $d_{15°}$ 0,894; optisch inaktiv. Der Geruch, der weniger angenehm als beim ersten Öl war, ließ deutlich Citral und Citronellal erkennen.

Der Versuch, diese beiden Aldehyde nach dem Doebnerschen Verfahren nachzuweisen, führte zu keinem entscheidenden Resultat, da die bei beiden Ölen erhaltenen Säuren bei etwa 208° zu schmelzen begannen und sich erst bei 225° vollständig verflüssigt hatten. Wahrscheinlich lag ein Gemenge der bei 197 bis 200° schmelzenden Citralverbindung mit der bei 225° schmelzenden Citronellalverbindung vor.

Ein spanisches Melissenöl[3]) aus Sevilla verhielt sich wie folgt: $d_{25°}$ 0,8910, $\alpha_{D22°} + 2° 8'$, $n_{D22°}$ 1,4704, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen und in 2 Vol. 80 %igen Alkohols (bei weiterem Zusatz leichte Trübung), S. Z. 2,2, E. Z. 27,42, E. Z. nach Actlg. 236,28, Aldehyde (Bisulfitmethode) 42 %.

Aus dem getrockneten Kraut von *Melissa officinalis* L. (aus der Dauphiné) gewann A. Chiris[4]) 0,112 % eines braunen Öls mit folgenden Konstanten: Erstp. + 12°, $d_{15°}$ 0,9578, $\alpha \pm 0$, S. Z. 40,88, E. Z. 18,20, E. Z. nach Actlg. 135,8, löslich in 1,5 Vol.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 37.

[2]) Ebenda Oktober **1895**, 58.

[3]) Dorronsoro, Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29** (1919).

[4]) Les Parfums de France **1924**, 152.

90 %igen Alkohols bei 18° (in 10 Vol. 90 %igen Alkohols mit leichter Trübung) und in 0,5 und mehr Vol. 95 %igen Alkohols. Ein Geruch nach Citral war nicht bemerkbar.

Melisse, die in Kalabrien angebaut worden war, gab nach A. Albricci[1]) 0,014 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9026, α — 7° 48′, S. Z. 1,19, V. Z. 44,32. V. Z. nach Actlg. 182,03, Aldehydgehalt (als Citral berechnet) 31,82 %.

Melissenöl aus der Krim[2]) hatte die Eigenschaften: $d_{4°}^{20°}$ 0,8967, α_D — 30,08°, $n_{D20°}$ 1,4890, S. Z. 3,75, E. Z. 12,08, E. Z. nach Actlg. 152,32, löslich in 0,2 Vol. 90 %igen Alkohols.

1107. Pennyroyal- oder amerikanisches Poleiöl.

Oleum Hedeomae. — Essence d'Hedeoma. — Oil of Pennyroyal.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl von *Hedeoma pulegioides* (L.) Pers., in Nordamerika „Pennyroyal Oil" genannt, ist dem europäischen Poleiöl von *Mentha pulegium* L. so ähnlich, daß es häufig an seiner Stelle verwendet wird. Da die Pennyroyal-Pflanze[3]) in Nordamerika von den atlantischen Staaten bis zum Felsengebirge verbreitet ist, und die Gewinnung mit einfachen Apparaten ausgeführt werden kann, so wurde die Destillation in verschiedenen Gegenden betrieben. Die Hauptmenge des Öls kam aus North Carolina[4]) und besonders aus den südlichen und östlichen Teilen von Ohio[5]) und aus Tennessee[6]). Seit das Öl nicht mehr in der amerikanischen Pharmakopöe enthalten ist, hat die Destillation vollständig aufgehört[7]). Die beste Ausbeute, und zwar 0,6 bis 1 %[8]), wird aus der frischen, blühenden Pflanze

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 16.

[2]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau 1925, Heft 11, S. 83.

[3]) Das Wort „Penny" in der Bezeichnung Pennyroyal ist vielleicht eine Entstellung des Wortes „Pulliol", denn in alten englischen Quellen wird die Poleiminze „Pulliol Royal" genannt. Pharmaceutical Journ. 87 (1911), 652, 700.

[4]) T. C. Harris, Pharmaceutical Journ. III. 17 (1887), 672.

[5]) E. Kremers, Proceed. Americ. pharm. Assoc. 35 (1887), 546. — J. F. Patton, Proceed. Pennsylv. pharm. Ass. 1890 und Proceed. Americ. pharm. Ass. 39 (1891), 548. — Jahresber. d. Pharm. 1890, 378.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 74.

[7]) Ebenda 1923, 65.

[8]) F. Rabak, Americ. Perfumer 5 (1910), 221.

erzielt. Aus je einer Tonne frischen Krautes werden 10 bis 12 lbs. Öl gewonnen. Trockne Blätter gaben[1]) 3 %, getrocknete Stengel und Blätter nur 1,3 % Öl.

Eigenschaften. Amerikanisches Poleiöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von charakteristischem, minzartigem, süßlichem Geruch und aromatischem Geschmack. $d_{15°}$ 0,925 bis 0,940; α_D + 18 bis + 35°. Es ist löslich in zwei und mehr Teilen 70 %igen Alkohols. Durch diese Eigenschaft lassen sich Verfälschungen mit Petroleum, Terpentinöl und Harzöl, wie sie von E. Kremers[2]) beobachtet worden sind, sowie von andern schwerlöslichen ätherischen Ölen leicht erkennen.

Ein Handelsöl von $d_{15°}$ 0,884 war nach G. M. Beringer[3]) mit 50 % Alkohol verfälscht.

Zusammensetzung. Als charakteristischster Bestandteil des amerikanischen Poleiöls ist das Pulegon anzusehen. Seine Anwesenheit wurde von C. J. Habhegger[4]) durch Darstellung des wasserhaltigen Pulegonoxims, $C_{10}H_{16}NOH$, H_2O vom Smp. 147°, sowie des bei 141° schmelzenden Benzoylesters dieses Oxims bewiesen.

Nach E. Kremers[5]) enthält das Öl außerdem noch zwei Ketone. Das eine siedete von 168 bis 171° (Oxim, Smp. 41 bis 43°), das zweite bei 206 bis 209° (Oxim, Smp. 52°). Kremers fand in dem Öl außerdem geringe Mengen von Ameisensäure, Essigsäure und Isoheptylsäure.

Eine weitere Untersuchung ist von M. Barrowcliff[6]) ausgeführt worden. Von freien Säuren wurden von ihm Ameisensäure, Buttersäure, Octylsäure und Decylsäure aufgefunden. Durch Ausschütteln mit 5 %iger Kalilauge erhielt er geringe Mengen eines nicht näher bestimmten Phenols sowie Spuren von Salicylsäure, die in dem Öl wahrscheinlich in Form des Methylesters enthalten war.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 33.

[2]) Proceed. Americ. pharm. Assoc. **50** (1902), 979.

[3]) Americ. Journ. Pharm. **92** (1920), 260.

[4]) Ebenda **65** (1893), 417.

[5]) Proceed. Americ. pharm. Assoc. **35** (1887), 546; Americ. Journ. Pharm. **59** (1887), 535. — Pharm. Rundsch. (New York) **9** (1891), 130.

[6]) Journ. chem. Soc. **91** (1907), 875.

Nach Entfernung des Pulegons (Semicarbazon, Smp. 171°) mit Bisulfitlösung wurde das Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert. In der Fraktion von 155 bis 165° wurden geringe Mengen l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122°), in der bei 165 bis 170° übergehenden Fraktion 1-Methyl-3-cyclohexanon nachgewiesen, das nach Regenerierung aus dem Semicarbazon (Smp. 182 bis 183°) bei 167 bis 168° destillierte; dies scheint das erste Mal zu sein, daß das Vorkommen dieses Ketons in der Natur beobachtet worden ist. Dieselbe Fraktion und die nächste von 170 bis 180° enthielten kleine Mengen l-Limonen und Dipenten (Tetrabromide).

Durch Behandlung des von 212 bis 217° übergehenden Anteils mit Semicarbazid wurden zwei Verbindungen isoliert, die sich durch ihre Schmelzpunkte 184 bis 186° und 125 bis 126° als die Semicarbazone des l-Menthons und d-Menthons erwiesen. Das aus dem Semicarbazon regenerierte l-Menthon siedete bei 207 bis 208° (Smp. des Oxims 58 bis 59°); das andre, entgegengesetzt drehende, regenerierte Keton siedete bei 209 bis 210° (sein Oxim war ölförmig). Dieses Menthon erwies sich mit dem von E. Beckmann im invertierten Menthon gefundenen rechtsdrehenden Bestandteil identisch und ist nach O. Aschans Nomenklatur als d-Isomenthon zu bezeichnen.

Die von 300 bis 310° übergehende Fraktion enthielt einen Sesquiterpenalkohol (2 %), aus dem ein Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften gewonnen wurde: d_{20° 0,8981, $\alpha_D + 1° 4'$, n_{D20° 1,5001, Sdp. 270 bis 280°; Mol.-Refr. 66,8. Von gebundenen Säuren fand Barrowcliff außer der bereits erwähnten Salicylsäure noch Ameisensäure, Essigsäure, Octylsäure, Decylsäure und eine nicht flüchtige zweibasische Säure der vermutlichen Formel $C_8H_{14}O_4$ (Smp. 83 bis 85°).

Beim Pennyroyalöl werden, worauf C. T. Bennett[1]) hinweist, die Ketone von der Sulfitlösung viel langsamer aufgenommen als bei andern ätherischen Ölen, wie z. B. Kümmelöl und Dillöl, und das Schütteln muß infolgedessen etwa drei Stunden lang fortgesetzt werden, sonst erhält man zu niedrige Zahlen. So zeigte ein Öl, nachdem das Schütteln mit Sulfitlösung eine Stunde lang fortgesetzt worden war, einen Ketongehalt von 44 %, nach der zweiten Stunde 58 % und nach drei Stunden 88 %.

Wenn man im Pennyroyalöl nach der Sulfitmethode 80 bis 90 % „Pulegon" findet, bezieht sich diese Zahl auf das genannte Gemisch von Ketonen.

[1]) Perfum. Record 9 (1918), 208.

1108. Öl von Ziziphora clinopodioides.

Ziziphora clinopodioides Lam. ist in Turkestan und im Altaigebirge massenhaft verbreitet. B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[1]) gewannen aus dem lufttrockenen Kraut durch Wasserdampfdestillation 0,49 bis 0,71 % ätherisches Öl, das im Geruch dem Poleiöl sehr ähnelte.

Öl aus Kraut aus Turkestan: $d_{20°}^{20°}$ 0,9287, α_D + 27,53°, $n_{D20°}$ 1,4877, löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 2,04, E. Z. 17,00, E. Z. nach Actlg. 53,36, Ketongehalt (Sulfitmethode) 58 %. In dem Öl wurden nachgewiesen: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 99°; Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 202 bis 203°), Pulegon (Semicarbazon, Smp. 169 bis 170°; Isopulegonoxim, Smp. 118 bis 119°) und ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (Smp. 77 bis 78°; α_D + 26,51°, in alkoholischer Lösung, c = 5,13).

Öl aus Kraut aus dem Altaigebirge: $d_{20°}^{20°}$ 0,9213, α_D + 35,01°, $n_{D20°}$ 1,4755, löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 1,55, E. Z. 25,44, E. Z. nach Actlg. 62,62. In dem Öl wurden α-Pinen, Pulegon, Menthon (?; Semicarbazon, Smp. 176 bis 178°) und ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (Smp. 77 bis 78°) aufgefunden.

Ein Schimmel & Co.[2]) von Rußland aus bemustertes Öl von *Ziziphora clinopodioides* Lam. (M. Bieb.) war blaßgelb und hatte den Geruch des Poleiöls. $d_{15°}$ 0,9349; α_D + 27° 51′; $n_{D20°}$ 1,48033; löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols, verdünnte Lösung opal. Nach der Sulfitmethode wurde ein Gehalt von 70 % Pulegon festgestellt.

1109. Öl von Ziziphora tenuior.

Ein aus Turkestan stammendes Öl von *Ziziphora tenuior* L. hatte nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[3]) die Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9316, α_D + 17,2°, $n_{D20°}$ 1,4865, S. Z. 2,28, E. Z. 42,63, E. Z. nach Actlg. 44,20, Ketongehalt (Bisulfitmethode) 78 %. Im Geruch ähnelte das Öl dem Poleiöl.

[1]) Riechstoffindustrie **1926**, 220.
[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 109.
[3]) Riechstoffindustrie **1926**, 222.

1110. Bohnenkrautöl.

Herkunft. *Satureja hortensis* L., das Bohnen- oder Pfefferkraut, verdankt seinen Geruch und scharfen Geschmack einem ätherischen Öl, das durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Die Ausbeute aus dem frischen, blühenden Kraut beträgt etwa 0,1 %.

Eigenschaften. Das Öl besitzt den kräftig aromatischen Geruch der Pflanze und einen beißend scharfen Geschmack. Das spez. Gewicht des aus der frischen Pflanze destillierten Öls liegt zwischen 0,896 und 0,960; $\alpha_D + 0°4'$ und $-0°56'$. Der Gehalt an Phenol beträgt 30 bis 42 %. Das Öl löst sich in 2, manchmal erst in 10 Teilen 80 %igen Alkohols klar auf[1]. Ein von E. Jahns[2]) untersuchtes Öl war aus trocknem Kraut gewonnen; es hatte das spez. Gewicht 0,898, das Drehungsvermögen $\alpha_D - 0{,}62°$ und einen Phenolgehalt von 30 %.

Ein von Schimmel & Co.[3] hergestelltes Öl (Ausbeute aus frischem Kraut 0,09 %), von dem aber nur einige Gramm zur Verfügung standen, war von brauner Farbe und thymianähnlichem Geruch und schied schon bei Zimmertemperatur Kristalle (Paraffin?) ab. Das spezifische Gewicht betrug bei 20° 0,9582; die Löslichkeit war, offenbar wegen des Paraffingehalts, sehr schlecht, denn es gab selbst mit 10 Vol. 80 %igen Alkohols keine klare Lösung.

In Kalabrien kultivierte Pflanzen lieferten nach A. Albricci[4] ein Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8964, $\alpha \pm 0$, V. Z. 5,6, Phenolgehalt 31,25 %.

Zusammensetzung. Nach Jahns besteht das Phenol des Bohnenkrautöls aus Carvacrol mit Spuren eines zweiten, eisenbläuenden, nicht genauer bestimmten Phenols.

Von den Kohlenwasserstoffen siedet ein Teil (etwa 1/3) von 173 bis 175° und besteht aus Cymol (cymolsulfosaures Barium). Das übrige (etwa 2/3) geht von 178 bis 180° über (d 0,855; α_D 0,2°) und ist, wie aus der Analyse hervorging, ein Terpen.

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 65.
[2] Berl. Berichte 15 (1882), 816.
[3] Bericht von Schimmel & Co. 1917, 11.
[4] Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 16.

1111. Öl von Satureja montana.

Herkunft. Das Öl der in den französischen Alpen „Poivre d'âne", in Italien *„Santoreggio"* genannten Pflanze *Satureja montana* L. hat fast dieselbe Zusammensetzung wie Bohnenkrautöl und ist auch im Geruch nicht davon zu unterscheiden.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Aus frischem, kultiviertem Kraut gewannen Schimmel & Co.[1]) bei der Destillation 0,18 % Öl. $d_{15°}$ 0,939; α_D 2° 35'; es löste sich in 4,5 Teilen 70 %igen und 1½ Teilen 80 %igen Alkohols klar auf und enthielt 65 % Phenol.

Ein von A. Haller[2]) untersuchtes Öl war aus dem in den Seealpen bei Grasse gewachsenen, wilden Kraut destilliert und hatte $d_{17°}$ 0,9394[3]) und α_D — 3° 25'. Er fand in dem Öl 35 bis 40 % Carvacrol und geringe Mengen eines oberhalb 235° siedenden Phenols. Die Kohlenwasserstoffe des Öls gingen von 172 bis 175° und von 180 bis 185° über und scheinen Terpene zu sein.

Zwei von Schimmel & Co.[4]) in Südfrankreich aus dem blühenden Kraut erhaltene Destillate waren von citronen- und bräunlichgelber Farbe und rochen thymianartig. Im übrigen verhielten sie sich folgendermaßen:

	Ausbeute	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	
In Barrême destilliert .	0,23 %	0,908	— 1° 42'	1,49488	Lösl. in 8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.
In Sault destilliert . .	0,15 %	0,9194	— 4° 48'	—	Lösl. in 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Beide Öle enthielten Carvacrol, und zwar betrug dessen Menge bei dem Barrêmer Öl etwa 27 %, bei dem Saulter etwa 32 %.

Durch Wasserdampfdestillation des noch nicht blühenden, im Juni in der italienischen Provinz Aquila gesammelten, trockenen Krautes gewannen P. Leone und E. Angelescu[5]) 0,69 % Öl. $d_{4°}^{25°}$ 0,9053; $[\alpha]_{D17°}$ — 3,05°; $n_{D16°}$ 1,49926; S. Z. 2,22; V. Z. 6,75; E. Z. 4,53, entsprechend einem Estergehalt von 1,58 % (auf

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 65.

[2]) Compt. rend. **94** (1882), 132.

[3]) Die Angabe des spezifischen Gewichts bei Haller mit 0,7394 beruht jedenfalls auf einem Druckfehler.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 112.

[5]) Gazz. chim. ital. **51** (1921), II. 368.

Linalylacetat berechnet); Carvacrolgehalt 28 % (Nitroderivat, Smp. 77 bis 78°; durch Ausschütteln mit 5 %iger Natronlauge bestimmt). Das von dem Phenol befreite Öl enthielt 10 % eines nicht näher identifizierten Alkohols (V. Z. nach Actlg. 54,3). Von Kohlenwasserstoffen besaß das Öl etwa 27 % Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°) und 14 % Dipenten (Nitrolbenzylamin, Smp. 108°).

Ein von W. Fayaud[1]) zur Blütezeit aus dem getrockneten Kraut gewonnenes Öl — anscheinend handelte es sich um das Öl der kultivierten Pflanze[2]) — hatte die Konstanten: d_{15° 0,870, α — 0° 62′. Ein aus der noch nicht blühenden Pflanze mit einer Ausbeute von 0,1 % gewonnenes Öl besaß eine smaragdgrüne Farbe und folgende Eigenschaften: d_{15° 0,8959, α 5° 20′[3]), n_{D20° 1,4742, löslich in 1,5 Vol. 90 %igen Alkohols, Phenolgehalt 12 %.

Ein von einer Varietät von *Satureja montana* L. gewonnenes Öl, das in seinen Eigenschaften dem Öl von *Satureja cuneifolia* ähnelt, hat S. S. Pickles[4]) beschrieben. Das aus Triest stammende trockne Kraut lieferte 1,64 % goldgelbes, carvacrolähnlich riechendes Öl von den Eigenschaften: d_{15° 0,9548, α_D — 1° 3′, löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols. Es enthielt 68,75 % Phenole, die hauptsächlich aus Carvacrol bestanden.

1112. Öl von Satureja obovata var. intricata.

Ein aus Spanien der Firma Schimmel & Co.[5]) zugeschicktes Muster dieses Öls verhielt sich folgendermaßen: d_{15° 0,9386, α_D — 3°, n_{D20° 1,51212, löslich in 1,8 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols. Es enthielt 35 % Phenole, die aus Carvacrol und Thymol bestanden. Die Farbe war tief rotbraun. Die Ausbeute aus trocknem Kraut betrug etwa 0,3 %.

Die Pflanze ist in Spanien unter dem volkstümlichen Namen *„Saborilla"* bekannt und wurde als besondere Thymianart be-

[1]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 143; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 8.

[2]) Es geht auch aus der Arbeit nicht sicher hervor, ob es sich um das Öl von *S. montana* oder *hortensis* handelt.

[3]) Das Vorzeichen fehlt in der Veröffentlichung.

[4]) Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 285. Vgl. auch Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 388.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 133.

zeichnet. Eine botanische Bestimmung durch Herrn Dr. Gießler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, ergab, daß es sich um *Satureja obovata* var. *intricata* Lange (= *S. montana* var. *prostrata* Boiss.) handelt. Die Blütezeit fällt in die Monate August und September.

1113. Öl von Satureja cuneifolia.

Mehrere von Dr. Giaconi, Triest, in Dalmatien destillierte Öle von *Satureja cuneifolia* Tenore sind von Schimmel & Co.[1]) untersucht worden. Die Öle waren bräunlichgelb und erinnerten im Geruch an Thymian; im übrigen verhielten sie sich wie folgt:

Nr.	d_{15°	α_D	n_{D20°	Phenole	Löslich in
1.	0,9182	— 4° 45′	1,49816	28 %	1,2 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols,
2.	0,9190	— 5° 15′	1,49824	34 %	1,1 u. m. Vol. „ „
3.	0,9444	— 2° 15′	1,50528	59 %	2,5 u. m. Vol. 70 % „
4.	0,9440	— 1° 50′	1,50556	59 %	2,7 u. m. Vol. „ „

Die Öle 1 und 2 lösten sich nicht in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, bei 3 und 4 war von 80 %igem Alkohol etwa 1 Vol. zur Lösung erforderlich. Die Phenole bestanden aus Carvacrol, die Nichtphenole rochen ausgesprochen nach Cymol, für dessen Nachweis aber die zur Verfügung stehende Ölmenge nicht genügte.

Ein später untersuchtes Öl mit den Eigenschaften: d_{15° 0,9567, α_D — 2° 37′, n_{D20° 1,50974, löslich in 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols enthielt 65 % Thymol[2]).

1114. Öl von Satureja thymbra.

Die bei den alten Griechen dem Priapos geweihte *Satureja thymbra* L. dient in Spanien allgemein als Gewürz und steht im Rufe eines kräftigen Stimulans und Desinfiziens. Sie verdankt diese Eigenschaften dem Gehalt an ätherischem Öl. Ein solches haben Schimmel & Co.[3]) aus Spanien erhalten und untersucht. Es hatte das spez. Gewicht 0,905. Nach Entfernung des Thymols (etwa 19 %) wurde das Öl fraktioniert. Der um 160° siedende Teil bestand aus α-Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 121°); bei 175° ging Cymol über, und in der darauf folgenden Fraktion geringe

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 108.
[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 55.

Mengen von Dipenten; beim Verseifen der über 200° siedenden Anteile wurden Borneol und Essigsäure erhalten, die im ursprünglichen Öle als Bornylacetat enthalten sind. Das Öl hat also in seiner Zusammensetzung die größte Ähnlichkeit mit Thymianöl.

1115. Bergmelissenöl.

Herkunft. Aus dem frischen, blühenden Kraut der in Mitteleuropa verbreiteten Bergmelisse, *Satureja calamintha* (L.) Scheele, subspec. *silvatica* Briq. var. *silvatica* Briq. (*Melissa calamintha* L.), destillierten Schimmel & Co.[1]) zu zwei verschiedenen Malen ein angenehm aromatisch riechendes Öl.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,8759 bis 0,8771; α_D — 16° 57′ bis — 28° 12′; $n_{D20°}$ 1,49110 bis 1,49507; S. Z. 0; E. Z. 4,5 bis 8,3; E. Z. nach Actlg. (1 Bestimmung) 38,95; in 10 Vol. 90 %igen Alkohols ist das Öl nicht klar löslich.

1116. Öl von Calamintha nepeta.

Herkunft. Die in den Gebirgen Südeuropas wildwachsende Labiate *Satureja calamintha* (L.) Scheele, subspec. *nepeta* Briq., var. *nepeta* Briq. (*Melissa nepeta* L.; *Calamintha parviflora* Lam.; *C. trichotoma* Moench.; *C. nepeta* Savi; *C. obliqua* Host usw.), die poleiartige Bergminze, heißt in Südfrankreich „Marjolaine"[2]). Sie war früher in der Heilkunde als *Herba Calaminthae vel Calaminthae montanae* gebräuchlich.

Eigenschaften. Ein von Schimmel & Co.[3]) untersuchtes Öl französischer Herkunft war von heller, grünlichgelber Farbe und minzigem Geruch; $d_{15°}$ 0,9271; α_D + 6° 49′; E. Z. 13,0; löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Zwei in Dalmatien destillierte Öle[4]) rochen ebenfalls minzig und hatten im übrigen folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9305 und 0,9395, α_D + 2° 50′ und + 6° 28′, $n_{D20°}$ 1,48441 und 1,48920, S. Z. 0,9, E. Z. 5,4 und 14,6. Zur Lösung waren 2 bis 2,5 Vol. 70 %igen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 61; Oktober **1905**, 11.

[2]) Über die französische Bezeichnung „Marjolaine", die sowohl für *Majorana hortensis* wie für *Origanum vulgare* und *Calamintha nepeta* gebraucht wird, vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record **3** (1912), 322.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 14.

[4]) Ebenda Oktober **1911**, 21.

Alkohols erforderlich. Eine Pulegonbestimmung mit neutralem Natriumsulfit ergab bei dem Öl vom spez. Gewicht 0,9305 einen Gehalt von etwa 45 %.

Ein auf Sizilien in einer Ausbeute von 0,1426 % erhaltenes bräunliches Öl erinnerte, wie die vorhergehenden, im Geruch an Poleiöl[1]. Es zeigte die Konstanten: d_{15° 0,9249, α_D + 17° 48′, S. Z. 1,4, V. Z. 12,6, E. Z. nach Actlg. 48,5, löslich in 3 Vol. 70 %igen, 2 Vol. 75 %igen und 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols. Auf Zusatz von mehr 70- oder 75 %igem Alkohol wird die Lösung opal bis trübe. Pulegongehalt (mit neutralem Natriumsulfit bestimmt) 20 %.

Ein ebenfalls von Sizilien stammendes Öl war von hellgelber Farbe und roch ähnlich wie Poleiöl, dem es auch in seinen sonstigen Eigenschaften nahekam: d_{15° 0,9298, α_D + 19° 9′, n_{D20° 1,48160, löslich in 2 Volumen und mehr 70 %igen Alkohols, verdünnte Lösung opal. Der nach der Natriumsulfitmethode ermittelte Gehalt an Pulegon betrug 57 %[2].

Ein weiteres sizilianisches Öl hatte nach G. Pellini und V. Morani[3] folgende Eigenschaften: d 0,9237, α_{D20° + 78,68°, n_{D24° 1,4739, löslich in 2,25 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 1,9, E. Z. 11,8, Estergehalt (als Menthylacetat berechnet) 4,17 %, E. Z. nach Actlg. 39,4, freie Alkohole (als Menthol berechnet) 7,84 %, Gesamtalkohol (als Menthol berechnet) 11,09 %, Ketongehalt 66 % (mit neutralem Natriumsulfit bestimmt). Die optische Drehung des Öls nahm bei längerem Stehen wie auch beim Erhitzen beträchtlich ab; nach 13stündigem Erhitzen auf 120° im Paraffinbade war α_D + 12,25°.

Bemerkenswert sind die abweichenden Drehungswinkel andrer Öle, welche die Autoren zwei Jahre später aus derselben Stammpflanze gewannen. Öl aus Piazza Armerina α_{D25° + 113,05°; Öl aus Palermo α_{D23° + 11,86°.

Aus der ganzen, blühenden (frischen?) Pflanze, die aus Kalabrien stammte, erhielt F. La Face[4] bei der Dampfdestillation 1,88 % eines gelblichen ätherischen Öls, das im Geruch

[1] Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1912**, 73.

[2] Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 9.

[3] Annali di Chim. applic. 7 (1923), 118.

[4] Ann. d. R. Stazione sperim. per l'ind. d. ess. e dei deriv. degli agrumi 1 (1920), 23.

an Poleiöl erinnerte und folgende Konstanten hatte: d_{15° 0,9350, α_{D19° + 16°, n_{D20° 1,4854, S. Z. 0,56, V. Z. 11,3, V. Z. nach Actlg. 57,87, Gesamtalkohol (als Menthol berechnet) 16,12 %, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Der Pulegongehalt betrug 46 %.

Ein im Laboratorium von Schimmel & Co. untersuchtes Öl aus Faro Superiore (Messina) hatte eine gelbe Farbe und einen schwach poleiartigen Geruch. d_{15° 0,9374; α_D + 19° 21′; n_{D20° 1,48209; S. Z. 3,7; E. Z. 14,0; E. Z. nach Actlg. 55,1; löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols, verdünnte Lösung trübe. Mit neutralem Sulfit reagierten etwa 55 %, die vermutlich aus Pulegon bestanden.

Zusammensetzung. Die niedrigst siedenden Anteile enthalten eine kleine Menge l-α-Pinen (Chlorhydrat, Nitrosochlorid)[1]. Die charakteristischsten Bestandteile sind Pulegon (Semicarbazon, Smp. 172°)[1] [2] und l-Menthon (Semicarbazon, Smp. 184°; Oxim, Smp. 59°). Das von Genvresse und Chablay als Calaminthon angesprochene Keton ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Pulegon und Menthon.

G. Romeo und U. Giuffré[3]) untersuchten das Öl, das man durch Wasserdampfdestillation des in der Umgegend von Messina gesammelten Krautes von *Calamintha nepeta* var. *canescens* erhalten hatte. d_{15° 0,9227; α_{D20° + 14,33°; n_{D25° 1,4792; löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols; S. Z. 0,91; V. Z. 2,8; Pulegongehalt (nach Romeo und d'Amico bestimmt)[4] 48,94 %, andre Ketone 2,38 %, V. Z. nach Actlg. 64,46 %, freie Alkohole (als Menthol bestimmt) 17,97 %, Gesamtalkohole 18,5 %.

[1]) P. Genvresse und E. Chablay, Compt. rend. **136** (1903), 387.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 14.

[3]) Ann. di Chim. applic. **15** (1925), 363.

[4]) Das Verfahren beruht darauf, daß das Keton mit einer Lösung von neutralem und saurem Natriumsulfit unter Bildung von keton-trihydrotrisulfonsaurem Natrium reagiert. Drei Säureäquivalente entsprechen einem Molekül Keton. Zur Ausführung der Bestimmung wird 1 g Öl in einem Kolben mit 8 Tropfen einer 2 %igen Rosolsäurelösung versetzt, wenn nötig, mit Halbnormal-Natronlauge neutralisiert, mit 50 ccm einer eingestellten Natriumsulfitbisulfitlösung vermischt und 5 Stunden lang unter Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten ermittelt man den Säureverbrauch durch Titration mit Halbnormal-Natronlauge und berechnet hieraus den Gehalt an Pulegon.

Bei einem andern Öl derselben Varietät (*Satureja nepeta* Scheele var. *canescens*) wurde beobachtet: α_{D22° + 43,9°[1]).

1117. Öl von Satureja macrostema.

Das Öl des in Mexiko einheimischen Halbstrauchs *Satureja macrostema* (Benth.) Briq. (*Calamintha macrostema* Benth.) ist von Schimmel & Co.[2]) beschrieben worden. Es war blaßgelb und roch minzartig. d_{15° 0,9182; α_D + 6° 51′; n_{D20° 1,46852; S. Z. 15,6; E. Z. 10,3; E. Z. nach Actlg. 37,9. Das Öl löst sich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol, außerdem auch in 3 Vol. 70- bzw. in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, in den beiden letzteren Fällen tritt aber bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel Opalescenz ein. Der Geruch läßt auf das Vorhandensein von Pulegon schließen.

1118. Öl von Satureja eugenioides.

Durch Wasserdampfdestillation des Krautes von *Satureja eugenioides* Grisebach[3]), einer in Tucumán und Catamarca (Argentinien) unter dem Namen „*Muña-muña*“ bekannten und als Stimulans, Digestivum und Aphrodisiakum verwendeten Pflanze, gewann F. Zelada[4]) 0,9 % eines citronengelben, durchdringend, etwas nach Origanumöl riechenden, scharf thymolartig schmekkenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,91443, α_D + 18,9°, n_{D21° 1,4759, löslich in 80 %igem Alkohol, S. Z. 2, E. Z. 60,7, Ester (als Linalylacetat berechnet) 21,26 %, Gesamtalkohole 65,5 %, Phenole 8 %.

1119. Öl von Calamintha umbrosa.

Aus dem lufttrockenen Kraut von *Calamintha umbrosa* Benth., einer in Travancore vorkommenden und unter dem Namen „*Karimthumba*“ bekannten Labiate, gewann K. L. Moudgill[5]) durch Dampfdestillation 0,35 % eines hellgelben, streng, aber

[1]) Pellini und Morani, Annali di Chim. applic. 7 (1923), 118.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 99.

[3]) Nach dem *Index Kewensis* gibt es nur eine *Satureja eugenioides* Fries = *Xenopoma eugenioides*.

[4]) Buenos Aires, Imprenta y Casa Editora „Coni“ 1925. Nach Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 8 (1926), 61.

[5]) Journ. Soc. chem. Ind. 43 (1924), T. 163.

nicht unangenehm riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{4^\circ}^{27^\circ}$ 0,8854, $[\alpha]_{D39^\circ}$ — 45,2°, n_{D27° 1,4760, S. Z. 0,5, E. Z. 15,9, E. Z. nach Actlg. 40,7, löslich in 7,8 Vol. 85 %igen und in 0,7 Vol. 90 %igen Alkohols. Aldehydgehalt 6,5 %. Das Öl bestand zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen. Die niedrigst siedenden Fraktionen enthielten neben einem andern, noch nicht identifizierten Kohlenwasserstoff in der Hauptsache l-Limonen (Tetrabromid).

1120. Öl von Micromeria Chamissonis.

Die Labiate *Micromeria Chamissonis* Greene (*M. Douglasii* Benth.), eine an der Westküste der Vereinigten Staaten vorkommende, unter dem Namen *„Yerba Buena“* bekannte, perennierende Pflanze, ist von F. B. Power und A. H. Salway[1]) untersucht worden.

Das lufttrockne Kraut gab bei der Destillation mit Wasserdampf 0,16 % ätherisches Öl. Eine gegen Ende der Destillation übergehende, halbfeste Substanz erwies sich nach dem Trocknen auf Ton als Palmitinsäure (Smp. 61,5°). Das schwach gelblichbraune, angenehm aromatisch, etwas pfefferminzähnlich riechende Öl (d_{20° 0,9244; α_D — 22° 48′) war in 10 Vol. 70 %igen Alkohols nicht vollständig löslich und gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

Auch aus dem durch Ausziehen der Pflanze mit heißem Alkohol erhaltenen Extrakt wurde durch Destillation mit Wasserdampf in etwa 0,5 % Ausbeute ein ätherisches Öl von gleichem Aussehen und Geruch wie das obige erhalten. Seine Konstanten waren: d_{20° 0,9450, α_D — 26° 44′. Im Gegensatz zu dem direkt aus der Pflanze gewonnenen Öl war es leicht löslich in 70 %igem Alkohol. Die Hauptmenge siedete unter 25 mm Druck zwischen 120 und 140°. Das wäßrige Destillat enthielt Ameisen-, Essig- und Buttersäure.

1121. Öl von Micromeria japonica.

Das lufttrockne Kraut von *Micromeria japonica* Miq. enthält nach Y. Murayama[2]) 0,7 % gelbes, charakteristisch nach Pfeffer-

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **30** (1908), 251.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1911**, 783. Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. **50** (1912), 48.

minze riechendes Öl. Bei der fraktionierten Destillation wurde aus dem Öl l-Menthon erhalten, das durch den Siedepunkt, die Elementaranalyse und Darstellung des Oxims gekennzeichnet wurde. Vielleicht ist auch Menthol ein Bestandteil des Öls.

1122. Öl von Thymbra spicata.

Ein dem *Thymus* ähnlicher Halbstrauch ist die Labiate *Thymbra spicata* L., die in Griechenland und Kleinasien heimisch ist. Aus Smyrna stammendes Kraut wurde von Schimmel & Co.[1]) destilliert und gab 1,5 % gelbliches, nach Thymian und Origanum riechendes Öl mit einem Gehalt von etwa 66 % Carvacrol. Es hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,9460, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° 1,50675, löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

1123. Diptam-Dostenöl.

Ein dem Öl von *Calamintha nepeta* und dem Poleiöl in seinen Eigenschaften ähnliches Öl, das als „Essence de Dictame blanc ou Calament" bezeichnet und in Oran (Algerien) destilliert war, ist von Schimmel & Co.[2]) beschrieben worden. Als Stammpflanze ist wahrscheinlich *Amaracus dictamnus* (L.) Benth. (*Origanum dictamnus* L.) anzusehen.

Das Öl hatte eine gelbliche Farbe und starken Pulegongeruch. d_{15° 0,9331; $\alpha_D + 3^\circ$; löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols mit schwacher Opalescenz, die bei weiterem Alkoholzusatz zunahm; löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, bei Zusatz von 14 Vol. trat Trübung ein. Das Öl enthielt etwa 85 % Pulegon (mit Hilfe von Natriumsulfitlösung isoliert) vom Drehungsvermögen $+ 20^\circ 10'$.

Bei einem zweiten Muster wurden ähnliche Eigenschaften beobachtet. d_{15° 0,9349; $\alpha_D + 6^\circ 0'$; S. Z. 2,3; E. Z. 20,9; E. Z. nach Actlg. 80,0; trübe löslich in 2,3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols, mit 1 Vol. 80 %igen Alkohols, gab es zunächst eine klare Lösung, die bei weiterem Zusatz opalisierte. Pulegongehalt 66 %. Das vom Pulegon befreite Öl hatte d_{15° 0,9201, $\alpha_D - 19^\circ 16'$ und roch nach Menthol und Borneol.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 137.
[2]) Ebenda Oktober **1906**, 84.

1124. Ysopöl.

Oleum Hyssopi. — Essence d'Hysope. — Oil of Hyssop.

Herkunft. Der in den Mittelmeerländern und dem mittleren Asien einheimische *Hyssopus officinalis* L. wächst wild in den Bergen der Dauphiné und den Ebenen der Provence[1]) und wird auch in Deutschland und Südfrankreich zur Ölgewinnung angebaut. Frisches bis welkes Kraut gibt bei der Destillation 0,07 bis 0,29 %, trocknes 0,3 bis 0,9 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Angenehm aromatisch, etwas süßlich riechende Flüssigkeit. d_{15° 0,927 bis 0,969[2]); α_D —12 bis —25°; n_{D20° 1,473 bis 1,486; S. Z. bis 4; E. Z. 3 bis 36; E. Z. nach Actlg. 35 bis 47. Löslich in 0,5 bis 8 Vol. 80 %igen Alkohols; in manchen Fällen tritt entweder sogleich oder bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels mehr oder weniger starke Trübung (Paraffin?) ein. Französische Öle lösen sich oft schon in 4 bis 6 Vol. 70 %igen Alkohols.

Abweichende Konstanten beobachteten P. Jeancard und C. Satie[3]) an zwei Ölen, die in Cannes aus frischem, blühendem Kraut, vermutlich von einer Varietät[4]), gewonnen waren. Destillat 1903: d_{15° 0,9252, α_D + 1°, S. Z. 0,8, E. Z. 9,2, E. Z. nach Actlg. 70,0. Destillat 1908: d_{15° 0,9262, α_D — 2° 6′, S. Z. 0,8, E. Z. 11,9, E. Z. nach Actlg. 51,1.

Ein Ysopöl aus der Krim (durch fabrikmäßige Destillation bei Jalta in einer Ausbeute von 0,23 %, bezogen auf frisches Material, erhalten) untersuchten B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[5]). $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9573; α_D — 19,29°; n_D 1,4805; S. Z. 4,03; E. Z. 35,86; E. Z. nach Actlg. 98,02; löslich in 0,9 Vol. 80 %igen und in 1,4 Vol. 70 %igen Alkohols.

Aus den blühenden Spitzen des in Reggio (Kalabrien) kultivierten Ysops gewann F. La Face[6]) durch Wasserdampfdestillation 0,2 % eines strohgelben Öls. d_{15° 0,9237; α_{D20° — 6°54′;

---

[1]) H. Blin, Parfum. moderne 3 (1910), 134.

[2]) Vgl. A. Chiris, Les Parfums de France **1924**, 321.

[3]) Americ. Perfumer 4 (1909), 84.

[4]) Über die zahlreichen Varietäten von *Hyssopus officinalis* siehe J. Briquet in Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien. Leipzig, IV. Teil, Abt. 3a, S. 306.

[5]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau, **1924**, Heft 10, S. 34.

[6]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 6 (1924), 111.

$n_{D20°}$ 1,4820; S. Z. 1,4; E. Z. 17,06; E. Z. nach Actlg. 73. Das Öl ging zum größten Teil zwischen 165 und 222° über und enthielt etwa 34 % Pinocamphon.

Ein aus getrocknetem Ysop gewonnenes Öl hatte nach N. Mouranchon[1]) folgende, von denen der aus frischem Ysop erhaltenen Öle abweichende Konstanten: d 0,944, $\alpha + 19{,}22°$, S. Z. 1,87, E. Z. 40,13.

B. Pater[2]) gewann in Klausenburg aus Ysopabfällen, die nach dem Ausdreschen zurückblieben, ein Öl mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9548 bis 0,9702, α —15 bis —15,6°, n 1,4763 bis 1,4836, löslich in 0,8 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Im Jahre 1842 hat Stenhouse[3]) Analysen der bei 160, 167 und 180° siedenden Anteile ausgeführt, aber sonst nichts Bemerkenswertes über das Öl mitgeteilt. 1902 bezeichnen Genvresse und Verrier[4]) als Bestandteile des Öls Cineol[5]) und einen tertiären Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Sdp. 210 bis 213° bei 740 mm Druck, über dessen Natur aber keine näheren Angaben gemacht sind. Eine genauere Untersuchung des Öls an Material einwandfreier Herkunft war notwendig, da bisher über die Herkunft der untersuchten Öle nichts bekannt war, und ein Maßstab zur Beurteilung von Verfälschungen fehlte. Sie ist von E. Gildemeister und H. Köhler[6]) an einem selbstdestillierten Öl ausgeführt worden.

In den niedrigst siedenden Anteilen (etwa 14 %) wurde von ihnen β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°) aufgefunden, ein Terpen, das damit zum ersten Male in größeren Mengen in einem ätherischen Öle nachgewiesen und in verhältnismäßig reinem Zustande isoliert worden ist.

Von andern Terpenen sind nach Rutowski und Winogradowa[7]) α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 101,5°[7]); Pinon-

[1]) Parfum. moderne **16** (1923), 244.

[2]) Heil- u. Gewürzpfl. **7** (1924/1925), 141. Vgl. auch Pharm. Monatsh. **5** (1924), 70.

[3]) Liebigs Annalen **44** (1842), 310. — Journ. f. prakt. Chem. **27** (1842), 255.

[4]) Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 829.

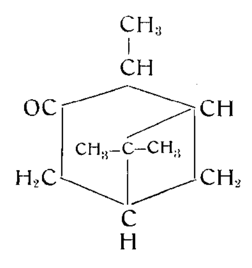
[5]) Siehe S. 736.

[6]) Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 414. — Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 119; Oktober **1909**, 125.

[7]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau, **1924**, Heft 10, S. 34.

säure, Semicarbazon, Smp. 200 bis 202°)[1]) und Camphen (Gemisch von Borneol und Isoborneol, Smp. 192°)[2]) zugegen.

Fast die Hälfte des gesamten Öls besteht nach Gildemeister und Köhler aus einem bis dahin als Bestandteil ätherischer Öle noch unbekannten Keton, dem l-Pinocamphon, $C_{10}H_{16}O$, dessen Konstitution durch die nebenstehende Formel ausgedrückt wird.



Diese Verbindung war vorher nur auf synthetischem Wege in inaktiver Form von O. Wallach[3]) durch Reduktion von Nitrosopinen erhalten worden.

Die Eigenschaften des aus Ysopöl gewonnenen l-Pinocamphons sind: Sdp. 212 bis 213° (752 mm), $d_{15°}$ 0,9662, α_D −13°42′, $n_{D20°}$ 1,47421, Mol.-Refr. 44,40.

Das Semicarbazon schmilzt bei 228 bis 229° und ist in Alkohol schwer löslich. Daneben konnte noch in geringer Menge ein niedriger, bei etwa 182 bis 183° schmelzendes, in Alkohol leichter lösliches Semicarbazon isoliert werden. Es scheint aber, als ob diesen beiden Verbindungen das gleiche Keton zu Grunde liegt, wenigstens trat bei beiden durch Zerlegung mit Schwefelsäure der gleiche Geruch auf. Das Oxim siedet bei 105 bis 110° (4 mm) und stellt ein farbloses Öl dar, aus dem sich nach längerer Zeit gut ausgebildete Kristalle abscheiden, während ein Teil flüssig bleibt. Die durch Abpressen auf Ton gereinigten Kristalle schmelzen bei etwa 37 bis 38°.

Besonders charakteristisch ist das durch Einwirkung von Brom in vorzüglicher Ausbeute entstehende, schön kristallisierende Dibromid, $C_{10}H_{14}OBr_2$, das bei 93 bis 94° unzersetzt schmilzt und für den Nachweis des Ketons geeignet ist. Durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird aus dem Dibromid das Keton glatt regeneriert.

Der durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung aus dem Keton gewonnene Alkohol riecht campherartig, siedet bei 217 bis 218° und kristallisiert in bei 67 bis 68° schmelzenden, langen Nadeln.

---

[1]) Gussewa, ebenda **1927**, Heft 17, S. 166.

[2]) Siehe Anm. 7 auf S. 733.

[3]) Liebigs Annalen **300** (1898), 287; **346** (1906), 235; **360** (1908), 92.

Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entsteht in guter Ausbeute eine Ketonsäure, die l-Pinonsäure. Sie kristallisiert aus Petroläther in Kristallen vom Smp. 69,5 bis 70,5°. Das Semicarbazon kristallisiert in gut ausgebildeten Oktaedern von starkem Lichtbrechungsvermögen, die bei 204° schmelzen, das Oxim kristallisiert in Nadeln vom Smp. 129 bis 129,5°. Mittels Schwefelsäure läßt sich die Ketonsäure quantitativ umlagern zu der linksdrehenden Modifikation des Methoäthylheptanonolids. Die Verbindung kristallisiert in vierseitigen Tafeln vom Smp. 46 bis 47°. Neben der Ketonsäure wurde bei der Oxydation des Ketons eine Säure erhalten, die glänzende Kriställchen vom Smp. 189 bis 190° bildete und jedenfalls die aktive Form der von Wallach aus dl-Pinocamphon erhaltenen, bei 186° schmelzenden, isomeren Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ darstellt.

Mit Hilfe des sauren Phthalesters konnte im Ysopöl ferner in sehr geringer Menge ein bei 221 bis 222° siedender Alkohol von angenehmem Geruch nachgewiesen werden.

Vermutlich ist er identisch mit dem l-Pinocampheol, das nach Rutowski und Winogradowa sowie nach L. P. Gussewa ein Bestandteil des Öls ist.

Die genannten Autoren[1][2]) stellten auch die Gegenwart eines Aldehyds fest, der ein bei 202 bis 203° schmelzendes Semicarbazon[3]) liefert.

Aus den höchstsiedenden Anteilen des deutschen Ysopöls gewannen L. Ruzicka, S. Pontalti und Fr. Balas[4]) nach entsprechender Behandlung eine Sesquiterpenfraktion vom Siedepunkt 120 bis 130° (12 mm) und eine Sesquiterpenalkoholfraktion vom Siedepunkt 145 bis 160° (12 mm). Aus der ersten Fraktion konnten sie ein reines bicyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ mit folgenden Konstanten isolieren: Sdp. 125° (12 mm), $d_{4^\circ}^{17^\circ}$ 0,9116, n_{D17° 1,5012, M_D 66,01 (ber. für $C_{15}H_{24}|_{2}$ 66,14). Die Dehydrierung des Sesquiterpens mit Schwefel (Nachweis von Cadalinpikrat und -styphnat) zeigte, daß ein Kohlenwasserstoff vom Cadinentypus vorlag.

---

[1]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau, **1924**, Heft 10, S. 34.

[2]) Gussewa, *loc. cit.*

[3]) Liebigs Annalen **300** (1898), 287; **346** (1906), 235; **360** (1908), 92.

[4]) Helvet. chim. acta **6** (1923), 855.

Durch die Behandlung der Sesquiterpenalkoholfraktion mit Phthalsäureanhydrid wurde der Nachweis erbracht, daß neben etwas primärem oder sekundärem Alkohol in der Hauptsache ein tertiärer Alkohol, ein grünes, dickflüssiges Öl vom Siedepunkt 150 bis 152° (12 mm) vorhanden war. Weder die Analysenwerte noch die Molekularrefraktion ließen entscheiden, ob der Alkohol die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$ hatte. Jedoch folgte aus der Untersuchung (Dehydrierung mit Schwefel) des aus dem Alkohol entstandenen bicyclischen Sesquiterpens (Sdp. 123 bis 125° [12 mm]), daß mindestens die Hauptmenge des Alkohols die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ aufweisen mußte. Daneben dürfte ein noch unbekannter Begleitkörper vorhanden sein.

Aus der Untersuchung geht also hervor, daß im Ysopöl ein oder mehrere bicyclische Sesquiterpene vom Cadinentypus (2 bis 3 %) und bicyclische, in der Hauptsache tertiäre Sesquiterpenalkohole (etwa 2 %) ebenfalls vom Cadinentypus enthalten sind.

Cineol ist bei den neueren Untersuchungen des Ysopöls nicht aufgefunden worden. Da Verfälschungen des Ysopöls mit Spiköl nicht selten sind, so ist es wahrscheinlich, daß das von Genvresse und Verrier beobachtete Vorkommen von Cineol auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

Verfälschungen. Häufig trifft man französische Öle, die verfälscht sind, an. So betrug das spez. Gewicht eines solchen 0,95 und der Drehungswinkel + (!) 45°. Dieses sowie andere rochen ausgesprochen nach Fenchon, weshalb vermutet wurde, daß sie aus hauptsächlich Fenchelöl-Vorlauf enthaltenden Mischungen bestanden. Spezifisch leichte und niedrig drehende Öle sind der Verfälschung mit Spiköl, die wiederholt beobachtet worden ist, verdächtig.

1125. Öl von Hyssopus cretaceus.

Aus wildem *Hyssopus cretaceus* Dub. (Gouvernement Woronesch) mit 0,5 und 1,05 % Ausbeute gewonnenes Öl hatte nach A. M. Tschernuchin[1]) folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,944 und 0,9122, α_D −15,64° und −24,29°, n_D 1,479 und 1,4743, S. Z. 6,14 und 4,1, E. Z. 43 und 44,1, E. Z. nach Actlg. 66,04 und 88,0.

---

[1]) Transactions of the scientific chem.-pharm. Inst. Nr. 19, Moskau 1928, 201.

1126. Majoranöl.

Oleum Majoranae. — Essence de Marjolaine[1]. — Oil of Sweet Marjoram.

Herkunft. Der Majoran, *Majorana hortensis* Mnch. (*Origanum majorana* L., *O. majoranoides* Willd.) ist in Mitteleuropa ein- bis zweijähriges Kraut, während er im Mittelmeergebiet einen mehrjährigen Halbstrauch bildet. In Deutschland ist Aschersleben[2] der Mittelpunkt der Majorankultur[3], in Frankreich ist es die Gegend um Avignon, besonders bei Saint Rémy (Bouches du Rhône).

Das frische, blühende Kraut liefert bei der Destillation 0,3 bis 0,4 %, das trockne 0,7 bis 3,5 % ätherisches Öl. Das Majoranöl des Handels kommt größtenteils aus Spanien, dessen Produktion im Jahre 1923 auf etwa 3200 kg geschätzt wurde.[4]

Eigenschaften. Majoranöl ist eine gelbe oder grünlichgelbe Flüssigkeit von angenehmem, gleichzeitig an Cardamomen erinnerndem Majorangeruch. Der Geschmack ist gewürzhaft und mild. $d_{15°}$ 0,894 bis 0,910; $\alpha_D + 15°$ bis $+ 25°$; $n_{D20°}$ 1,470 bis 1,476; S. Z. bis 1,5; E. Z. 10 bis 38; E. Z. nach Actlg. 41 bis 78; löslich in 1 bis 2 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Schimmel & Co.[5] haben aus frischem Kraut ein Öl destilliert, wobei sie die ungewöhnlich kleine Ausbeute von 0,05 % erzielten. $d_{15°}$ 0,9003; $\alpha_D + 23° 4'$; $n_{D20°}$ 1,47112; S. Z. 0,9; E. Z. 31,7; löslich in 0,8 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Eine Anzahl cyprischer Öle, die einen verhältnismäßig schwachen Geruch besaßen und meist von heller Farbe waren, sind im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Ihre Eigenschaften sind ähnlich wie die der oben beschriebenen spanischen Öle. $d_{15°}$ 0,897 bis 0,906; $\alpha_D + 12$ bis $+ 14°$; $n_{D20°}$ 1,4750 bis 1,4755; S. Z. bis 0,6; E. Z. 5 bis 12; löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr.

[1] Über die französische Bezeichnung „marjolaine", die sowohl für *Majorana hortensis* wie für *Origanum vulgare* und *Calamintha nepeta* gebraucht wird, vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record **3** (1912), 322.

[2] E. Schmidt, Heil- u. Gewürzpfl. 8 (1925), 113; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 71.

[3] Den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) des Bodens auf die Bildung und die Zusammensetzung des Öls im Majoran untersuchten H. und H. Deel. Bull. Soc. chim. IV. **41** (1927), 955; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 66.

[4] Perfum. Record 14 (1923), 219.

[5] Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 34.

Über drei ganz ähnliche Öle berichtet das Imperial Institute[1]) in London; zwei davon waren auf Cypern und eins in London aus trocknem Kraut (Ausbeute 3,05 %) destilliert worden. Letzteres zeigte fast dieselben Konstanten ($d_{15°}$ 0,888; α_D + 13° 15′; V. Z. 12,8; löslich in 8 bis 9 Vol. 80 %igen Alkohols) wie das auf Cypern gewonnene Produkt ($d_{15°}$ 0,899 und 0,9126; α_D + 14° 2′ und + 3° 45′; V. Z. 6,4 und 8,25; löslich in 1,3 und 1 Vol. 80 %igen Alkohols). Das in London destillierte Öl enthielt 2 % Phenole, die beiden in Cypern gewonnenen Destillate waren phenolfrei. Das Kraut war von O. Stapf als *Origanum majoranoides* Willd. und von E. M. Holmes als *O. maru* L. bestimmt worden.

Ein Destillat aus trocknem Beiruter Majoran (Ausbeute 3,69 %) hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9088, α_D + 16° 26′, $n_{D20°}$ 1,47368, S. Z. 0,6, E. Z. 12,9, E. Z. nach Actlg. 75,3, löslich in 1,5 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Zwei spanische Öle des kultivierten Majorans aus Malaga und Sevilla hatten die Eigenschaften[2]): $d_{15°}$ 0,8956 und 0,8601, $\alpha_{D20°}$ + 17° 12′ und + 10° 26′, $n_{D20°}$ 1,4744 und 1,4787, S. Z. 1,84 und 1,2, E. Z. 30,70 und 8,63, E. Z. nach Actlg. 62,67 und 68,94, Ester (ber. auf Terpinylacetat) 10,75 und 3,02 %, sog. Gesamtterpineol 18,07 und 19,9 %, sog. freies Terpineol 9,0 und 17,37 %, löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol, in 1,7 Vol. (bei 6,7 Vol. Trübung) und in 1,5 Vol. (bei 4,5 Vol. Trübung) 80 %igen Alkohols, Ketongehalt (Hydroxylaminmethode) 9,26 und 6,9 %, (Bisulfitmethode) 8 %.

Majoran, der in Kalabrien angebaut worden war, lieferte nach A. Albricci[3]) 0,58 % eines ätherischen Öls. d 0,8904; α + 7° 36′; löslich in 1 Vol. 85 % igen Alkohols; S. Z. 0,28; V. Z. 9,45.

Aus Blütenköpfen und Blättern von Majoran, der ebenfalls in Kalabrien kultiviert worden war, gewann L. Bonaccorsi[4]) 0,48 bzw. 0,43 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8912 bzw. 0,8868, α + 7,2° bzw. 9°, löslich in 2,2 bzw. 1 Vol. 82,5 %igen Alkohols, S. Z. 0,28 bzw. 0,56, V. Z. 13,07 bzw. 11,2, V. Z. nach Actlg. 64,72 bzw. 73,77, Carbonylverbindungen (als Citral[5]) berechnet) 1,67 bzw. 2,03 %.

Zusammensetzung. Majoranöl ist mehrfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen.

Das Stearopten des Majoranöls, das von G. J. Mulder[6]) beschrieben und analysiert worden ist, dürfte nichts andres als Terpinhydrat gewesen sein, das sich unter günstigen Verhältnissen aus einem wasserhaltigen Öle bildete.

[1]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 50.

[2]) D. B. Dorronsoro, Memoria de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29** (1919).

[3]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **7** (1925), 16.

[4]) Bull. uff. R. Staz. sperim. ind. Essenze **2** (1927), 4. Nach British chem. Abstracts B. **1928**, 210.

[5]) Citral ist aber bis jetzt im Majoranöl nicht nachgewiesen worden.

[6]) Liebigs Annalen **31** (1839), 69. — Journ. f. prakt. Chem. **17** (1839), 103.

Nach G. Bruylants[1]) soll das Öl 5 % eines rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{16}$, und 85 % eines rechtsdrehenden Gemisches von Borneol und Campher enthalten. Die letztere Angabe hat sich nicht bestätigt.

F. Beilstein und E. Wiegand[2]) isolierten aus dem Majoranöl ein bei 178° siedendes Terpen vom spez. Gewicht 0,846 bei 18,5°, das ein Molekül Salzsäure absorbierte, ohne damit eine feste Verbindung zu geben. Den von 200 bis 220° siedenden Teil des Öls sahen sie auf Grund mehrerer Analysen für ein Sesquiterpenhydrat, $C_{15}H_{24}$, H_2O, an, eine Annahme, die wegen des niedrigen Siedepunkts des Körpers durchaus unwahrscheinlich ist.

Nach einer Untersuchung von W. Biltz[3]) enthält das Majoranöl etwa 40 % Terpene, hauptsächlich Terpinen, dessen Gegenwart durch Darstellung des bei 155 bis 156° schmelzenden Terpinennitrosits nachgewiesen wurde. Als weiterer Bestandteil wurde d-α-Terpineol aufgefunden, jedoch nicht kristallisiert erhalten. Die von 215 bis 218° siedende Fraktion (d 0,930), deren Elementaranalyse auf $C_{10}H_{18}O$ stimmte, wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$, übergeführt, dessen Smp. bei 129 bis 130° lag[4]). Durch weitere Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entstand in geringer Ausbeute das von O. Wallach bei der Oxydation des Terpineols erhaltene Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, vom Smp. 61°. Nach diesem Befunde muß die Fraktion des Majoranöls vom Sdp. 215 bis 218° α-Terpineol enthalten haben.

Nach Wallach[5]) besteht die Hauptmenge des Majoran-Terpineols aus einem Isomeren, und zwar aus dem aktiven Terpinenol-4 (Δ^1-Menthenol-4) (vgl. Bd. I, S. 462).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es ein Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ (1, 2, 4-Trioxyterpan), das, aus Chloroform umkristallisiert, bei 114 bis 116° schmelzende Nadeln bildet; bei

---

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. IV. **30** (1879), 138; Jahresb. f. Pharm. **1879**, 160; Chem. Zentralbl. **1879**, 616.

[2]) Berl. Berichte **15** (1882), 2854.

[3]) Über das ätherische Öl von Origanum majorana. Inaug.-Dissert., Greifswald 1898; Berl. Berichte **32** (1899), 995.

[4]) Der von Wallach aus inaktivem Terpineol erhaltene Körper schmilzt bei 121 bis 122° (Liebigs Annalen **275** [1893], 152).

[5]) Liebigs Annalen **350** (1906), 169; **356** (1907), 206.

vorsichtigem Erwärmen tritt Wasser aus, und es sublimiert ein Körper, der bei etwa 129° schmilzt. Es gibt bei der Destillation mit wäßriger Salzsäure neben Cymol Carvenon.

Die Alkohole des Majoranöls sind darin größtenteils im freien Zustand enthalten, nur eine kleine Menge als Ester.

1127. Dostenöl.

Das nur sehr selten praktisch verwendete Dostenöl ist das Destillat des Krautes von *Origanum vulgare* L. Die Ausbeute beträgt, auf frisches Kraut bezogen, 0,07 bis 0,2 %, auf trocknes 0,15 bis 0,4 %. Das Öl besitzt einen kräftig aromatischen Geruch und einen gewürzhaft bitterlichen Geschmack. d_{15° 0,868 bis 0,910; α_D — 20 bis — 70°[1][2][3].

Schimmel & Co.[4]) gewannen aus Dostenkraut durch Wasserdampfdestillation 0,17 % eines citronengelben, basilicumartig riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,8688, α_D — 20° 20′, n_{D20° 1,49497, löslich in etwa 7 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung. Nach einer Untersuchung von J. Klug[5]) hatte das Öl die S. Z. 1,28 und die Acetylzahl 54,88.

Durch Wasserdampfdestillation der ganzen, blühenden, noch grünen Pflanze von *Origanum vulgare* L., die im Juli auf dem Markte in Rom gekauft worden war, erhielt E. Angelescu[6]) 0,204 % eines citronengelben, im Geruch an Thymian erinnernden Öls. $d\frac{13,5^\circ}{4^\circ}$ 0,8999; $[\alpha]_{D22^\circ}$ — 34,68°; n_{D22° 1,49599; S. Z. 0,86, E. Z. 7,54; V. Z. 8,4 (entsprechend einem Estergehalt von 2,63 %, als Geranylacetat berechnet). Nach dem Verfahren von Kremers und Schreiner[7]) wurden 6,7 % Thymol in dem Öl nachgewiesen.

Ferner gewann Angelescu in ähnlicher Weise aus der noch grünen, im Juli im Valle d'Inferno bei Rom (Monte Mario) gesammelten Pflanze von *Origanum vulgare* L. 0,072 % eines citronengelben, aromatisch riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d\frac{13,5^\circ}{4^\circ}$ 0,9101, $[\alpha]_{D22^\circ}$ — 69,7°, n_{D22° 1,50306, in 96 %igem Alkohol nicht klar löslich, S. Z. 0,86, E. Z. 7,34 (entsprechend einem Gehalt von 2,56 % Ester, als Geranylacetat berechnet), V. Z. 8,2. Das Öl enthielt 2,2 % Thymol und 12,86 % freien Alkohol.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 49.

[2]) Jahns, Arch. der Pharm. **216** (1880), 277.

[3]) B. Pater, Heil- u. Gewürzpfl. **7** (1924), 138.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 26.

[5]) Über die Sekretdrüsen bei den Labiaten und Kompositen. Inaugural-Dissertation. Frankfurt a. M. 1926.

[6]) Gazz. chim. ital. **52** (1922), II. 157.

[7]) Siehe Bd. I, S. 756.

Zusammensetzung. Nach R. Kane[1]) enthält das Öl ein Stearopten, über das nähere Angaben fehlen. E. Jahns[2]) fand in einem aus frischem Kraute dargestellten Öl zwei Phenole, von denen das eine mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gab und wahrscheinlich mit Carvacrol identisch war, während sich das andere mit Eisenchlorid violett färbte. Von beiden Phenolen zusammen waren aber nicht mehr als höchstens 0,1 % im Öl vorhanden.

Angelescu stellte in italienischen Ölen 2,2 bis 6,7 % Thymol (Nitroderivat, Smp. 142°) fest, ferner ein zwischen 245 und 250° siedendes, bicyclisches Sesquiterpen, 12,5 % des Gesamtöls, mit den Konstanten: $d_{4°}^{11,5°}$ 0,9112, $n_{D18°}$ 1,49833, Mol.-Refr. 66,15.

Die französischen Dostenöle des Handels sind meist poleiartig riechende Kompositionen, in denen keine Spur des echten Öls enthalten sein dürfte.

1128. Öl von Origanum vulgare var. viride.

Das Öl der Varietät *Origanum vulgare* L. var. *viride* unterscheidet sich von dem der Mutterart hauptsächlich durch den bedeutend höheren Gehalt an Thymol.

Ein Öl, das aus der getrockneten, blühenden, aus Sizilien stammenden Pflanze durch Wasserdampfdestillation mit 1,106 % Ausbeute gewonnen worden war, hatte nach Angelescu[3]) folgende Konstanten: $d_{4°}^{13,5°}$ 0,9244, $[\alpha]_{D22°}$ + 0,03°, $n_{D22°}$ 1,50029, S. Z. 0,74, E. Z. 2,43 (entsprechend einem Estergehalt von 0,85 %, als Geranylacetat berechnet), V. Z. 3,17, Thymolgehalt 50,3 % (nach Kremers und Schreiner bestimmt). Der von Thymol befreite Teil des Öls enthielt Cymol (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°) und Dipenten (Nitrosochlorid, Smp. 100 bis 101°; Nitrolbenzylamin, Smp. 107 bis 108°). Im Gesamtöl waren 17,5 % Cymol und 10,5 % Dipenten enthalten. Durch Extraktion des getrockneten Krautes mit Aceton und nachfolgende Destillation des Auszuges wies der Autor nach, daß der wirkliche Gehalt der trockenen Pflanze an ätherischem Öl 2,88 % betrug,

---

[1]) Liebigs Annalen 32 (1839), 284. — Journ. f. prakt. Chem. 15 (1838), 157.
[2]) *Loc. cit.*
[3]) Gazz. chim. ital. 52 (1922), II. 157.

also höher war, als die nur durch Destillation erhaltene Menge. Der Phenolgehalt der beiden Öle war derselbe.

Aus der ganzen blühenden (frischen?) Pflanze von *Origanum vulgare* L. var. *viride Bis*[1]), die in Kalabrien, besonders auf den Seefelsen zwischen Bagnara, S. Giovanni und Reggio und auf dem Aspromonte 1000 m hoch häufig vorkommt, gewann F. La Face[2]) durch Destillation 0,35 % eines Öls mit folgenden Konstanten: d 0,918, $\alpha - 1^\circ 40'$, n_D 1,4991, löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Der Phenolgehalt betrug 45 %.

1129. Spanisch Hopfenöl.

Oleum Origani Cretici. — Essence d'Houblon d'Espagne. — Oil of Cretian Origanum.

Als Spanisch Hopfenöl[3]) oder Kretisch Dostenöl bezeichnet man die stark carvacrol- oder thymolhaltigen Öle verschiedener, in den Mittelmeerländern einheimischer *Origanum*-Arten[4]).

Bei den sehr zahlreichen Spezies dieser Gattung ist es meist schwer, die botanische Abstammung einzelner Öle einwandfrei festzustellen, besonders auch deshalb, weil sich die Fachgelehrten selbst oft über die Merkmale der Arten nicht einig sind. Dies geht aus dem Ergebnis der von zwei bekannten Botanikern ausgeführten Untersuchungen einer auf Cypern und im Imperial Institute zu London destillierten *Origanum*-Art hervor[5]). Sie wurde nämlich von O. Stapf als *Origanum majoranoides* Willd. und von E. M. Holmes als *O. maru* L. bestimmt.

Häufig genug mag es aber auch vorkommen, daß die Handelsöle nicht ausschließlich von einer einzigen Art destilliert werden, und es dürften daher die sich oft widersprechenden Ergebnisse der chemischen und physikalischen Untersuchung von anscheinend denselben Ölen auf einen oder beide oben erwähnten Gründe zurückzuführen sein.

Früher (vgl. die erste Auflage dieses Buches S. 813) nahm man an, daß der charakteristische Bestandteil des Spanisch

[1]) Nach einer Bestimmung von Prof. F. Cavara.

[2]) Riv. ital. delle ess. e dei prof. **4** (1922), 64.

[3]) Über spanisches Spanisch Hopfenöl siehe Öl von *Thymus capitatus*.

[4]) Siehe auch die unter ihrem botanischen Namen beschriebenen Origanumöle.

[5]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 50.

Hopfenöls das Carvacrol sei. Jetzt kennt man auch verschiedene Origanumöle, deren Phenole ganz oder teilweise aus Thymol bestehen, genau so, wie es bei den Thymianölen der Fall ist. Festzustellen bleibt noch, ob eine und dieselbe Pflanze befähigt ist, unter geeigneten Bedingungen bald das eine und bald das andre Phenol hervorzubringen.

1. TRIESTER ORIGANUMÖL.

Herkunft. Diese Sorte kam früher über Triest in den Handel; ungewiß ist, ob das Öl daselbst destilliert wurde oder von den Inseln des Mittelländischen Meeres, die das Kraut dazu liefern, dorthin gebracht wurde. Das Öl stimmte in allen seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus dem trocknen Kraut von *Origanum hirtum* Lk. in Deutschland gewonnenen und von E. Jahns[1]) untersuchten Öl überein, so daß man dafür auch dieselbe Stammpflanze in Anspruch nehmen kann. Die Ölausbeute aus trocknem Kraut beträgt 2 bis 3 %.

Eigenschaften. Das Öl hat einen scharfen und starken, thymianähnlichen Geruch und einen beißenden, anhaltenden Geschmack. Frisch destilliert ist es von goldgelber Farbe, die jedoch durch die Berührung mit der Luft in Dunkelbraun bis Grauschwarz übergeht. Die Färbung beginnt an der Oberfläche des Öls und schreitet von dort allmählich nach unten fort. d_{15° 0,94 bis 0,98. Das Drehungsvermögen ist wegen der dunklen Farbe meist nicht bestimmbar. In den wenigen Fällen, wo die Bestimmung möglich war, wurde entweder keine Einwirkung auf das polarisierte Licht oder eine geringe Linksdrehung oder auch schwache Rechtsdrehung beobachtet. $\alpha_D - 1^\circ$ bis $+ 1^\circ 10'$; n_{D20° 1,506 bis 1,515. Das Öl löst sich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols klar auf. Der Carvacrolgehalt beträgt 60 bis 85 %.

Zusammensetzung. Ein Triester Origanumöl, das in Deutschland aus trocknem Kraut destilliert war, und dessen Stammpflanze Grisebach als *Origanum hirtum* Lk. bestimmt hatte, ist von Jahns untersucht worden[1]); er wies nach, daß die Hauptmenge dieses Öls aus Carvacrol bestand, einem Phenol, dessen künstliche Darstellung aus Carvon zwar bekannt war, das aber bis dahin noch in keinem Öl aufgefunden war.

---

[1]) Arch. der Pharm. **215** (1879), 1.

Von einem zweiten Phenol, das mit Eisenchlorid eine violette Färbung gab, waren nur etwa 0,2 % in dem Öl enthalten. Der nach Entfernung der Phenole zurückbleibende Anteil bestand größtenteils aus Cymol (Cymolsulfosäure).

Ein nach der Bestimmung des botanischen Instituts in Kew ebenfalls von *O. hirtum* Lk. stammendes Öl, das aber ganz anders zusammengesetzt war, hat S. Pickles[1]) untersucht. Das Destillationsmaterial war vom Handelsmuseum in Triest gesammelt und daraus 3,3 % Öl erhalten worden. $d_{15°}$ 0,9440; α_D $+0°24'$; löslich in 2,8 Vol. 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt 64,4 %. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Öl bestanden die Phenole hauptsächlich aus Thymol; Carvacrol war nicht zugegen.

Drei Öle, die nach Bestimmung von Dr. Gießler, Kustos am botanischen Institut der Universität Leipzig, aus dem Kraut von *Origanum hirtum* Lk. *α albiflorum* auf den Dalmatiner Inseln Curzola und Lissa destilliert waren[2]), enthielten ebenfalls nur Thymol. $d_{15°}$ 0,9231 bis 0,9400; α_D $+0°6'$ bis $+0°20'$; $n_{D20°}$ 1,49394 bis 1,50436; löslich in 1,3 bis 2,8 und mehr Vol. 80 %igen Alkohols. Thymolgehalt 51 bis 60 %.

2. SMYRNAER ORIGANUMÖL.

Herkunft. Das Smyrnaer Origanumöl wird in Kleinasien[3]) und wohl auch anderwärts aus dem Kraut von *Origanum smyrnaeum* L. (*O. onites* L., *Majorana onites* [L.] Benth.) destilliert und kommt von Smyrna aus in den Handel. Die Ausbeute aus trocknem Kraut beträgt 1,4[4]) bis 2,4 %[5]).

Eigenschaften. Das Öl ist von goldgelber bis brauner Farbe und hat einen milden, meist etwas an Linaloeöl oder Linalool erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,898 bis 0,960; α_D -1 bis $-14°$; $n_{D20°}$ 1,495 bis 1,523; löslich in 2 bis 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols. Der Phenolgehalt schwankt sehr stark, und zwar von

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 388. — Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 284.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 83.

[3]) Es ist dies möglicherweise dasselbe Öl, das in Konia in Anatolien in primitiven Apparaten dargestellt und in den Straßen von Konstantinopel in kleinen Fläschchen als Mittel gegen Rheumatismus feilgeboten wird. Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 44.

[4]) Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 388.

[5]) Beobachtung von Schimmel & Co.

16 bis 74 %, er liegt meist zwischen 25 und 45 %. Im umgekehrten Verhältnis dazu steht der von 20 bis 50 % betragende Linaloolgehalt (durch Fraktionieren bestimmt); die spezifisch leichtesten Öle sind in der Regel die linaloolreichsten.

Zusammensetzung. Das Smyrnaer Öl unterscheidet sich von dem Triester Öl meist durch einen nicht unbedeutenden Gehalt an Linalool; infolgedessen ist dann die Menge der Phenole geringer als bei diesem. Nach einer Untersuchung von E. Gildemeister[1]) ist neben sehr viel Carvacrol (Phenylurethan, Smp. 140°) sehr wenig des auch beim Triester Öle erwähnten, Eisenchlorid violett färbenden Phenols vorhanden. Die von 155 bis 163° überdestillierende Fraktion (α_D — 3° 28′) hatte das auffallend niedrige spez. Gewicht 0,826 bei 15°, weshalb darin ein olefinisches Terpen vermutet wurde.

Durch Oxydation der um 175° siedenden Fraktion wurde Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 156 bis 158° erhalten, die durch Kochen mit rauchender Salzsäure sich in Isopropenylbenzoesäure vom Smp. 257 bis 262° überführen ließ, wodurch die Gegenwart von Cymol erwiesen ist. Die Fraktion vom Sdp. 198 bis 199° ($d_{15°}$ 0,870; α_D — 15° 56′) besaß alle Eigenschaften des l-Linalools (Oxydation zu Citral; Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 198 bis 199°).

Aus den höchstsiedenden Anteilen eines andern Öls kristallisierte, wie Schimmel & Co.[2]) berichten, Cedrol (Cederncampher) aus. Die Menge mochte bis zu 5 % des ursprünglichen Öls betragen. Durch Absaugen und Abpressen von anhängendem Öl befreit und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, stellte der Körper nadelförmige Kristalle vom Smp. 81 bis 84° dar; nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz er einigermaßen konstant bei 85,5 bis 87°; $[\alpha]_D$ + 8° 48′ (in 10 %iger Chloroformlösung). Eine Depression des Schmelzpunktes eines Gemenges von vorstehendem Sesquiterpenalkohol mit Cederncampher fand nicht statt. Das Phenylurethan schmolz bei 106 bis 107°.

Ob der Cederncampher einen natürlichen Bestandteil des Öls bildet, oder ob er etwa durch Verfälschung mit Cedernöl

[1]) Über Smyrnaer Origanumöl. Arch. der Pharm. **23** (1895), 182.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 72.

hineingekommen war, konnte nicht entschieden werden. Bei zwei später untersuchten Ölen[1]) war Cederncampher nicht nachweisbar, wohl aber wurde bei dem einen Öl das Vorkommen bereits früher gefundener Bestandteile zum Teil durch Darstellung neuer Derivate bestätigt, sowie α-Pinen in der niedrigst siedenden, schwach linksdrehenden (α_D —1°56') Fraktion durch das bei 123,5° schmelzende Nitrolbenzylamin und d-Campher durch das linksdrehende Oxim vom Smp. 120° nachgewiesen. Vom Carvacrol wurde die Nitrosoverbindung vom Smp. 153°, vom l-Linalool das Phenylurethan (Smp. 63 bis 64°) dargestellt.

3. CYPRISCHES ORIGANUMÖL.

Herkunft. Die botanische Abstammung des auf Cypern in ziemlichen Mengen gewonnenen Origanumöls ist noch zweifelhaft. Die das Öl liefernde Pflanze heißt auf der Insel „Ριγανή"[2]); sie wird von Gennadius[2]), der früher Ackerbaudirektor auf Cypern war, als *Origanum onites (O. smyrnaeum)* angesehen; Holmboe[2]), der Cypern im Auftrage der Universität Christiania besuchte, hält die Pflanze für *O. dubium,* eine Subspezies von *O. maru* L., während Holmes[3]) sie als *O. majoranoides* Willd., eine Varietät von *O. maru* L., ansieht. Die Pflanze wächst nach D. Saracomenos[4]) im südwestlichen Gebiet der Insel wild. Ein Teil des cyprischen Origanumöls wird nach Holmes[5]) von *O. Bevani* Holmes, einer Pflanze, die auf Cypern *„Rikhanon"* genannt wird, hergestellt.

Die Destillation beginnt im Juli oder ein wenig früher, wenn die Samen reif sind, und dauert bis Mitte Dezember. Um ein „oke" Öl (gleich 2²/₃ lbs. oder ein Quart) zu gewinnen, sind 30 bis 45 okes Origanumkraut erforderlich. Das von frischen Pflanzen destillierte Öl besitzt eine schmutzig graue Farbe, während das Öl, das von Pflanzen gewonnen ist, die einen Monat aufgespeichert gewesen waren, eine schmutzig rote Farbe hat, die übrigens auch das von frischen Pflanzen gewonnene Öl mit der Zeit annimmt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 107.

[2]) S. Pickles, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 862.

[3]) Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 378. — Perfum. Record **4** (1913), 41.

[4]) Chemist and Druggist **70** (1907), 365.

[5]) Perfum. Record **6** (1915), 19; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 30.

Die Produktion betrug im Jahre 1920 etwa 1300 kg[1]), im Jahre 1928 rund 1500 kg[2]) Öl, das auch fälschlich als Thymianöl[3]) bezeichnet wird.

Eigenschaften. Das anfangs helle Öl färbt sich unter dem Einfluß der Luft schnell dunkler. $d_{15°}$ 0,962 bis 0,967; α_D inaktiv oder schwach rechtsdrehend, bis +0°20′; löslich in 2 bis 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt (Carvacrol oder Thymol) 70 bis 84 %[4])[5]).

Ein Posten trocknen, blühenden Krautes von *Origanum Bevani,* der im Imperial Institute[6]) destilliert wurde, lieferte 1,9 % flüchtiges Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,951, α_D +0°24′, $n_{D23°}$ 1,51, löslich in 2,7 Vol. 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt 75 %. Die Phenole des Öls bestanden aus einem Gemisch von ungefähr 41 Teilen Carvacrol und 34 Teilen Thymol.

Ein von *Origanum maru* aus Cypern stammendes, bräunlichgelbes Öl hatte nach einer im Imperial Institute in London[7]) vorgenommenen Untersuchung folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,904, $\alpha_{D20°}$ +9°27′, $n_{D20°}$ 1,4775, S. Z. 4,1, E. Z. 4,1, E. Z. nach Actlg. 74,5, löslich in 1,4 Vol. 80 %igen Alkohols bei 15°.

Zusammensetzung. Nach Angaben des Regierungsanalytikers von Cypern, Francis, soll das cyprische Origanumöl hauptsächlich aus einem Gemisch von Thymol, Thymen und Cymol bestehen, während sich die Phenole der von dem Imperial Institute (London) und von Schimmel & Co. untersuchten Öle im Gegensatz hierzu als Carvacrol erwiesen. Die abweichenden Ergebnisse erklären sich wohl zwanglos durch die Annahme, daß es sich um Öle verschiedener Pflanzen handelt.

Saracomenos[8]) bestimmte den Thymolgehalt der von Francis untersuchten Öle gewichtsanalytisch und fand im dunklen Öl 79 % und im hellen Öl 83 % Thymol.

---

1) Bull. Imp. Inst. **18** (1920), 503.
2) Perfum. Record **19** (1928), 313.
3) J. C. Umney, Chemist and Druggist **75** (1909), 452.
4) S. Pickles, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 862.
5) Bull. Imp. Inst. **4** (1906), 297. – Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 100.
6) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 305.
7) Ebenda **23** (1925), 426.
8) *Loc. cit.*

Pickles[1]) vermutet, daß diese Analysen lediglich das Ergebnis einer Fraktionierung darstellen, ohne daß die einzelnen Bestandteile chemisch charakterisiert worden sind. Außerdem scheint Francis das Öl für ein Thymianöl und infolgedessen das Carvacrol irrtümlicherweise für Thymol gehalten zu haben. Die von ihm als Thymen angesprochene Fraktion dürfte wahrscheinlich l-Pinen sein.

In einem cyprischen Öl fand Pickles[1]) Spuren einer Säure, dem Geruch nach Isobuttersäure, und ferner 84 % Carvacrol (Nitrosoverbindung, Smp. 153 bis 154°; Phenylurethan, Smp. 140°). Daneben waren noch geringe Mengen (etwa 0,2 %) eines Phenols $C_{10}H_{16}O_2$ nachweisbar, das mit Eisenchlorid eine schöne Purpurfärbung gab und wahrscheinlich ein Oxymethoxycymol ist.

Aus den von Phenolen befreiten Anteilen des Öls konnte eine bei 160 bis 164° (750 mm) siedende, citronenähnlich riechende Fraktion (2,5 % des Öls) mit $d_{16°}$ 0,847, n_D 1,480 und $\alpha_D + 1°50'$ isoliert werden, die als ein noch unbekanntes Terpen angesehen und Origanen benannt wurde. Der Kohlenwasserstoff lieferte ein bei 91 bis 94° schmelzendes Nitrosochlorid, aus dem ein Nitrolbenzylamin vom Smp. 104 bis 105° und ein Nitrolpiperidid vom Smp. 198° dargestellt wurden. Bei mehrtägigem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entstand Terpinhydrat, Smp. 118 bis 119°, das mit Jodwasserstoff Dipentendijodhydrat lieferte. Aus den Kristallisationslaugen vom Terpinhydrat konnten Kristallgemische erhalten werden, von denen ein Anteil zwischen 126 und 131° schmolz. Pickles stellt für das Origanen eine Formel auf, die aber mit der von Wallach für α-Terpinen gegebenen übereinstimmt.

Der bei 174 bis 175° siedende Anteil des Öls bestand aus Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°; Isopropenylbenzoesäure, Smp. 256 bis 257°). Neben Origanen und Cymol war noch ein dritter Kohlenwasserstoff im Öl enthalten, der zwei Moleküle Chlorwasserstoff aufnimmt, von dem aber keine kristallisierten Derivate erhalten werden konnten, so daß über seine Natur nichts Näheres feststeht. Die Kohlenwasserstoffe machten zusammen etwa 8,5 % des Öls aus.

[1]) *Loc. cit.*

Die angenehm nach Menthol und Campher riechende Fraktion vom Sdp. 110 bis 120° unter 10 bis 15 mm Druck (etwa 3,5 %) besaß die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und die Konstanten $d_{14°}$ 0,934, α_D — 4°. Die Prüfung auf Ketone oder Ester fiel negativ aus. Es schien ein dem Terpineol ähnlicher Terpenalkohol vorzuliegen, aus dem Phenylisocyanat oder Phthalsäureanhydrid leicht Wasser abspalten, und der beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat liefert. Die höher siedenden Anteile des Öls (etwa 1,3 %) schienen aus einem Gemisch sauerstoffhaltiger Verbindungen zu bestehen, in dem Methoxy- oder Äthoxyverbindungen nicht, Ester höchstens in geringer Menge enthalten sind.

4. SYRISCHES ORIGANUMÖL.

Herkunft. Das syrische Origanumöl wird wahrscheinlich von dem in den östlichen Mittelmeerländern, u. a. in Syrien, Palästina[1]) und Tripolis heimischen *Origanum maru* L. gewonnen. Schimmel & Co. hatten das von ihrem Lieferanten erhaltene Pflanzenmaterial, aus dem nach dessen Angabe das Öl destilliert wird, an E. M. Holmes[2]) gesandt, der es als Kraut von *O. maru* L. erkannte. Die verschiedene Zusammensetzung des Öls (bald Carvacrol, bald Thymol) läßt vermuten, daß in Syrien verschiedene *Origanum*-Arten verarbeitet werden.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,930 bis 0,960 (einmal 0,977); α_D −0° 50′ bis +1° 35′, meist rechts; Phenolgehalt 57 bis 74 %; meist löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz fast immer Opalescenz bis Trübung.

Zusammensetzung. Während Schimmel & Co.[3]) bei den zuerst im Handel erschienenen Ölen fanden, daß die Phenole ausschließlich aus Carvacrol[4]) bestanden, enthielten später untersuchte nur Thymol[5]) oder Thymol und Carvacrol.

---

[1]) Aus Palästina werden jährlich etwa 1000 kg Origanumöl ausgeführt. Dept. of Commerce, Washington. Special Circular Nr. 216, 1928.

[2]) Perfum. Record 4 (1913), 71. — Über ein Öl von *O. maru* aus Cypern siehe S. 747.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 101. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 24.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 102.

[5]) Ebenda Oktober **1911**, 84.

Aus einem von Roure-Bertrand Fils[1]) beschriebenen Öl schied sich bei längerem Stehen ein durchscheinender Körper (vielleicht Cederncampher?) aus.

5. ITALIENISCHES ORIGANUMÖL[2]).

Bei einem sizilianischen, vielleicht von *Origanum creticum*[3]) stammenden Öl stellten Umney und Bennett[4]) folgende Konstanten fest: d_{15° 0,920, $\alpha_D \pm 0$; Phenolgehalt 44 %, in der Hauptsache Carvacrol; löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols, nicht klar löslich in 70 %igem Alkohol. 48 % des Öls destillierten unterhalb 220° über.

Ein aus Cagliari auf Sardinien an Schimmel & Co. gesandtes Kraut ergab bei einer Probedestillation 2,59 % hellbraunes Öl: d_{15° 0,9589, $\alpha_D - 0° 16'$, n_{D20° 1,51312, 79 % Carvacrol, löslich in 2,1 Volumen 70 %igen Alkohols und mehr.

6. GRIECHISCHES ORIGANUMÖL.

An einem griechischen Origanumöl haben Evans Sons Lescher & Webb Ltd.[5]) folgende Konstanten festgestellt: $d_{15,5^\circ}$ 0,9351, $\alpha_D \pm 0$, n_{D22° 1,502, Phenolgehalt 63 %, löslich in 4 und mehr Volumen 70 %igen Alkohols.

Ein aus Patras stammendes Origanumöl ist von Schimmel & Co. untersucht worden. d_{15° 0,9466; $\alpha_D \pm 0$; n_{D20° 1,5077; nicht völlig löslich in 70 %igem, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, von 2,5 Vol. ab starke Trübung; Carvacrolgehalt 51 %.

7. SPAN. HOPFENÖL, SPANISCHES, siehe Öl von *Thymus capitatus*.

1130. Öl von Origanum floribundum.

Battandier[6]) hat gefunden, daß das ätherische Öl einer in den Gebirgen Algeriens vorkommenden Pflanze, *Origanum*

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Ein von *O. vulgare* var. *viride* stammendes italienisches Öl ist auf S. 741 beschrieben.

[3]) Umney und Bennett geben keinen Autornamen an. Im Index Kewensis werden erwähnt: *Origanum creticum* L. = *O. vulgare* L., *O. creticum* Schousb. ex Ball. = *O. compactum* Benth. und *O. creticum* Sieber ex Benth. = *O. hirtum* Link.

[4]) Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 860. — Chemist and Druggist **67** (1905), 970.

[5]) Analytical Notes **1910**; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 88.

[6]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **16** (1902), 536.

floribundum Munby (*O. cinereum* De Nöe), beim Schütteln mit Alkali etwa ein Viertel seines Volumens an dieses abgibt. Das abgeschiedene Phenol kristallisiert fast vollständig beim Berühren mit einem Thymolkristall und besteht also hauptsächlich aus Thymol; der kleine Rest des flüssig bleibenden Öls scheint Carvacrol zu sein.

1131. Öl von Origanum virens.

Das ätherische Öl von *Origanum virens* Hoffmg. et Link var. *siculum* Bentham, einer auf Sizilien verbreiteten und in Palermo gesammelten Pflanze, untersuchten G. Pellini und V. Morani[1]). Das in einer Ausbeute von 1,22 % der frischen Pflanze und von 1,6 bzw. 2,41 % der getrockneten Pflanze gewonnene Öl hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,9245 und 0,9324, α_D — 1,54° und — 1,66°, n_D 1,4950 und 1,5002, löslich in 25 und 14 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 1,6, Estergehalt Spuren, Thymolgehalt 50 %.

Angelescu[2]) und auch La Face[2]) untersuchten die ätherischen Öle der aus Sizilien bzw. aus Kalabrien stammenden Pflanzen von *Origanum vulgare* L. var. *viride* und gelangten zu ähnlichen Ergebnissen wie die erstgenannten Autoren. Pellini ist der Ansicht, daß in allen drei Fällen vielleicht dieselben, nur verschieden bezeichneten Stammpflanzen vorlagen.

Das gelblichbraune Öl von *Origanum virens* Hoffmg. et Link, aus der Umgebung von Messina stammend, hatte nach G. Romeo und U. Giuffré[3]) die Konstanten: d_{15° 0,9226, α_{D20° — 2° 10′, n_{D25° 1,4934, löslich in 3 Vol. 75 %igen Alkohols, S. Z. 0,6, V. Z. 2,1, E. Z. nach Actlg. 170,7, Phenole 44,65 %. Das Öl enthielt neben Thymol auch Carvacrol und unterschied sich dadurch von dem oben beschriebenen.

1132. Öl von Bystropogon origanifolius.

Das Öl des auf den Kanarischen Inseln häufig vorkommenden Strauchs *Bystropogon origanifolius* L'Hérit.[4]) ist von hell-

[1]) Annali di Chim. applic. 7 (1923), 97.
[2]) Siehe S. 741.
[3]) Annali di Chim. applic. 15 (1925), 370.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 87.

gelber Farbe und im Geruch dem Poleiöl ähnlich. d_{15° 0,9248; $\alpha_D + 2°57'$; n_{D20° 1,48229; S. Z. 0; E. Z. 11,1; E. Z. nach Actlg. 53,83; löslich in 2,5 Vol. 70 %igen und 0,7 Vol. 80 %igen Alkohols. Bei der Destillation geht es zwischen 162 und 234° über.

Das Öl enthält wenig l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), in der Hauptsache Pulegon (Oxim, Smp. 157°) und etwas Menthon (Semicarbazon, Smp. 180 bis 181°).

1133. Öl von Bystropogon mollis.

Die argentinische Minze, *Bystropogon mollis* Kth., gibt nach A. Doering[1]) 0,4 % ätherisches Öl. d 0,918 bis 0,920; es siedet hauptsächlich bei 210° und enthält ungefähr 0,7 % freie Säuren, Spuren Phenol und 2,5 % Furfurol. Menthol scheint nicht vorhanden zu sein.

1134. Öl von Bystropogon canus.

Das Kraut von *Bystropogon canus* Benth. lieferte nach J. Whelan[2]) bei der Dampfdestillation 0,3 % eines grünen, nach Fettsäureestern des Menthols riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{20° 0,910, $[\alpha]_D - 0,59°$, n_{D25° 1,563. Versuche, Pulegon, Menthol, Thymol und Carvacrol nachzuweisen, hatten keinen Erfolg.

1135. Öl von Pycnanthemum lanceolatum.

Herkunft und Eigenschaften. Das aus dem Kraut von *Pycnanthemum lanceolatum* Pursh (*Thymus virginicus* L.[3]), *Koellia lanceolata* [Pursh] O.K., „Mountain mint") destillierte Öl ist im Geruch von amerikanischem Poleiöl (Pennyroyal) kaum zu unterscheiden. Aus der lufttrocknen, blühenden Pflanze erhielt E. R. Miller[4]) bei der Destillation 2,2 % eines hellgelben Öls

[1]) Bol. Acad. Nac. Ciencias Cordoba **19** (1913), 379; Journ. chem. Soc. **106** (1914), 1172.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 11 (1922), 337. Nach Journ. chem. Soc. **122** (1922), I. 847.

[3]) *Pycnanthemum lanceolatum* und *P. linifolium* sind früher für eine einzige Art angesehen und als *Thymus virginicus* L. beschrieben worden.

[4]) Circular **2** (1918), Pharm. Exper. Stat., Univers. of Wisc.; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 46; **1920**, 49.

von folgenden Eigenschaften: $d_{25°}$ 0,9017, α_D — 4,6°, $n_{D16°}$ 1,4881. Früher war gefunden worden: $d_{15°}$ 0,918[1]) bis 0,936[2]), α_D — 0,566 bis — 11,083°[3]).

Zusammensetzung. Die niedrigst siedenden Anteile des Öls enthalten rund 20 % Terpene, wahrscheinlich Dipenten[4]) (Nitrosochlorid, Smp. 104°; Nitrolbenzylamin, Smp. 105 bis 106° [statt 109 bis 110°]; Nitrolpiperidin, Smp. 140 bis 141° [statt 152°]). Weitere Bestandteile sind Geraniol[4]), Carvacrol, Pulegon und vielleicht auch Thujon.

Carvacrol wurde zuerst von Correll in Mengen von 7 bis 9 % aufgefunden (Carvacrolsulfosäure, Smp. 56 bis 57°; Dicarvacrol, Smp. 145 bis 147°[2]); Nitrosocarvacrol, Smp. 152 bis 153°[4])), Pulegon von Alden (Pulegonoxim, Smp. 117 bis 118°[3]); Semicarbazon, Smp. 169 bis 170°[4])). Von Thujon erhielt Miller ein Semicarbazon vom Smp. 175 bis 176°.

1136. Öl von Pycnanthemum incanum.

Das Öl wurde aus trocknem Kraut der in Nordamerika „Mountain mint" oder „Basil" genannten Pflanze *Pycnanthemum incanum* Mchx. (*Koellia incana* [Mchx.] Baill.) in einer Ausbeute von 0,98 % hergestellt[5]). Es war rötlichgelb gefärbt, hatte einen starken, aromatischen Geruch und das spez. Gewicht 0,935. Im doppelten Volumen 70 %igen Alkohols löste es sich klar auf.

1137. Thymianöl.

Oleum Thymi. — Essence de Thym. — Oil of Thyme.

Herkunft. Das französische Thymianöl wird hauptsächlich aus dem frischen, blühenden Kraut des in den Gebirgen Südfrankreichs massenhaft wildwachsenden *Thymus vulgaris* L., und zwar in denselben Gegenden wie das Rosmarinöl[6]) gewonnen.

---

[1]) H. C. Barker, Americ. Journ. Pharm. **66** (1894), 65.

[2]) W. G. Correll, Pharm. Review **14** (1896), 32.

[3]) F. W. Alden, ebenda **16** (1898), 414.

[4]) Circular **2** (1918), Pharm. Exper. Stat., Univers. of Wisc.; Bericht von Schimmel & Co., **1919**, 46; **1920**, 49.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 45.

[6]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1900**, 25.

Die Destillation findet statt in den Monaten Mai und Juni. Die knorrigen, holzigen Stämmchen des Thymians finden sich sowohl in lichten Gehölzen und den schattenlosen Küstendistrikten der Riviera als auch in den Bergregionen der Seealpen bis zu einer Höhe von 1000 m.

Die botanische Herkunft der spanischen Thymianöle ist verhältnismäßig lange unbekannt geblieben, was bei der Vielheit der auf der iberischen Halbinsel vorkommenden *Thymus*-Arten[1]) begreiflich ist.

In Spanien sind die *Thymus*-Arten weit verbreitet. Sie wachsen teilweise in demselben Gebiete, haben große Ähnlichkeit miteinander und werden von den Sammlern nicht immer unterschieden. Für die Gewinnung der Thymianpflanzen kommen vor allem die für Spanien so bezeichnenden *Tomillares* (von *Tomillo* = Thymian) oder Labiatenheiden in Betracht, die mit Ausnahme der nordatlantischen Zone der Halbinsel sowohl auf dem zentralen Tafellande als auch in den Küstenprovinzen und in den Tiefländern am Ebro, in Südaragonien, Katalonien, Valencia, in Nieder-Andalusien und Algarbien ungeheure Strecken unbebauten Landes bedecken. Die größte Ausdehnung erreichen die *Tomillares* auf dem Tafellande, wo sie am Duero, zu beiden Seiten des zentralen Scheidegebirges, sowie im Osten, Süden und Südwesten Neu-Kastiliens große Flächen einnehmen. Je nachdem, welche Labiatengattung vorherrscht, unterscheidet man Thymian-, Lavendel-, Salbei- und Rosmarinheiden.

Anschaulich hat C. Hartwich[2]) eine solche Heide geschildert: „Auf dem aus Geröll bestehenden Boden stehen die Pflanzen isoliert nebeneinander, so daß überall der kahle Boden zutage tritt, woher es auch kommt, daß diese Strecken in einiger Entfernung völlig vegetationslos erscheinen. Die dominierende Pflanze ist, wie der Name der Steppe schon andeutet, ein Thymian (*Thymus zygis* L.). Die Pflanze bildet faustgroße, rundliche, ganz dichte Sträucher oder, wenn ein Stämmchen sich über die Oberfläche erstreckt, Miniaturbäumchen, wie man sie ähnlich künstlich der japanischen Gartenkunst verdankt, mit kleinen, nadelförmigen Blättchen, die unter der Lupe die goldglänzenden Öldrüsen erkennen lassen, bedeckt mit zahlreichen, winzigen, rötlichen Blüten. Ein Stämmchen, das ich zu Hause untersuchte, ließ ein Alter von neun Jahren erkennen."

[1]) Blas Lázaro é Iviza zählt in seinem 1907 veröffentlichten *Compendio de la Flora Española* 30 Arten auf. Nach M. Willkomm (Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel, Leipzig 1896) gibt es deren 39.

[2]) Apotheker-Ztg. 21 (1906), 842.

Man kann nach Rubeck und E. M. Holmes[1]) die Öle nach ihren Hauptbestandteilen in thymol-, carvacrol- und citralhaltige gruppieren. So gehören zur ersten Gruppe die beiden einander sehr ähnelnden Arten *Thymus vulgaris* L. und *Thymus zygis* L., die in Spanien unter demselben Namen *Tomillo salsero* bekannt sind und dort als Küchengewürz Verwendung finden. *Th. vulgaris* heißt auch *Tomillo corriente* oder *aceitunero*[2]). Neben *Th. zygis* L. (*Th. tenuifolius* Boissier) wird in der Hauptsache auch dessen Varietät *Th. zygis* var. *gracilis* (*Th. tenuifolius* Mill.) zur Destillation verwendet[3]).

Wie Holmes[1]) feststellte, unterscheidet sich *Thymus zygis* von dem sonst sehr ähnlichen gemeinen Thymian in folgender Weise: Die Brakteen sind größer als die gewöhnlichen Laubblätter; die Quirle der weißlichen Blüten bilden eine unterbrochene Ähre und keine achsel- und endständigen Köpfe wie bei *Thymus vulgaris.* Ferner blüht *Thymus zygis* später (im Sommer) als *Thymus vulgaris.* Nach Willkomm[4]) ist der gemeine Thymian in Navarra, in der Ebene von Pamplona, am Duero und längs des iberischen Scheidegebirges, im Nordwesten der Guadalajara und in der Bergregion Kataloniens und Valencias, *Thymus zygis* im Norden Alt-Kastiliens bei Alar del Rey (Palencia), auf dem Hochland von Murcia in Neu-Kastilien, in der Vega von Granada, in der Sierra Nevada und in den unangebauten Küstengegenden der Provinzen Cadiz und Huelva zu finden.

Die carvacrolhaltigen Öle, die auch als Origanumöle bezeichnet werden, sind die Destillate von *Thymus capitatus* (Lk.), eine Art, die jetzt als besondere Gattung angesehen wird und *Corydothymus capitatus* Rchb. heißt.

Die spanische Bezeichnung für diese Pflanze ist *Tomillo carrasqueno* oder *andaluz.*

Zur Gruppe der citralhaltigen Öle gehört *Thymus hiemalis* Lange, *Tomillo limonero,* die Stammpflanze des sogenannten spanischen Verbenaöls, und der mit ihm nahe verwandte *Th. hirtus* Willd.

Gewinnung in Frankreich. Nach einer mit 3 Abbildungen versehenen Skizze von M. Paulet[5]) destilliert man das Öl im

[1]) Perfum. Record **11** (1920), 339.

[2]) Dorronsoro, Estudio químico de esencias naturales españolas. Madrid (1919), S. 134.

[3]) G. Blaque, Perfum. Record **14** (1923), 239.

[4]) *Loc. cit.*

[5]) Parfum. moderne **19** (1926), 175.

Departement Hérault in primitiven, ziemlich 1500 l oder ungefähr 300 bis 350 kg Thymiankraut fassenden Blasen über freiem Feuer aus dem im Mai und Juni frisch gesammelten Kraute. Die Ausbeute beträgt 0,3 bis 0,5 % Öl. Das ausdestillierte, an der Sonne getrocknete Kraut benutzt man mit als Feuerungsmaterial und die Asche zum Düngen der Weinberge.

Gewinnung in Spanien[1]. Die spanischen Destillateure unterscheiden zwischen rotem und weißem Thymianöl.

Das rote Öl wird hauptsächlich von *Thymus vulgaris* und *Th. zygis* gewonnen. Eine Trennung der einzelnen Pflanzenarten findet hierbei nicht statt, es wird geschnitten, was an der betreffenden Stelle wächst und an die nächste Destillationsanlage gebracht. Das Öl enthält 35 bis 60 % fest werdende Phenole, in der Hauptsache Thymol.

Das weiße Öl, auch spanisches Origanumöl genannt, von *Coridothymus capitatus (Thymus capitatus)* enthält 60 bis 70 % flüssige Phenole, die größtenteils aus Carvacrol bestehen. Dieses Öl ist auf S. 768 beschrieben.

Das rote Öl wird hergestellt in Murcia und Almeria, weniger in Jaén und Granada. Man bedient sich dort der allgemein üblichen einfachen Wanderblasen, bei denen das Kraut auf einem Siebboden liegt, so daß es von dem darunter befindlichen Wasser nicht berührt wird. Geheizt wird mit freiem Feuer, das durch ausdestilliertes, getrocknetes Kraut unterhalten wird. Es wird von Juni bis August in ununterbrochenem Betriebe Tag und Nacht destilliert. Eine Destillation dauert 8 Stunden. Oft stehen zwei Blasen zusammen an einer Wasserstelle, die abwechselnd arbeiten. Während die eine in Betrieb ist, wird die andre entleert und wieder gefüllt. Als Ölausbeute wird von Günther 1,38 % angegeben. Demnach müssen die Pflanzen in ziemlich trocknem Zustand in die Blase kommen.

Die sonst bekannt gewordenen Ölausbeuten beziehen sich nur auf kultiviertes Thymiankraut, aus dem das Handelsöl in der Regel jedoch nicht gewonnen wird. Frisches deutsches Kraut gibt 0,2 bis 0,5 %, trocknes deutsches 0,4 bis 1,7 %, frisches

[1] E. S. Günther, Spanish essential oils. Americ. Perfumer **24** (1929), 291.

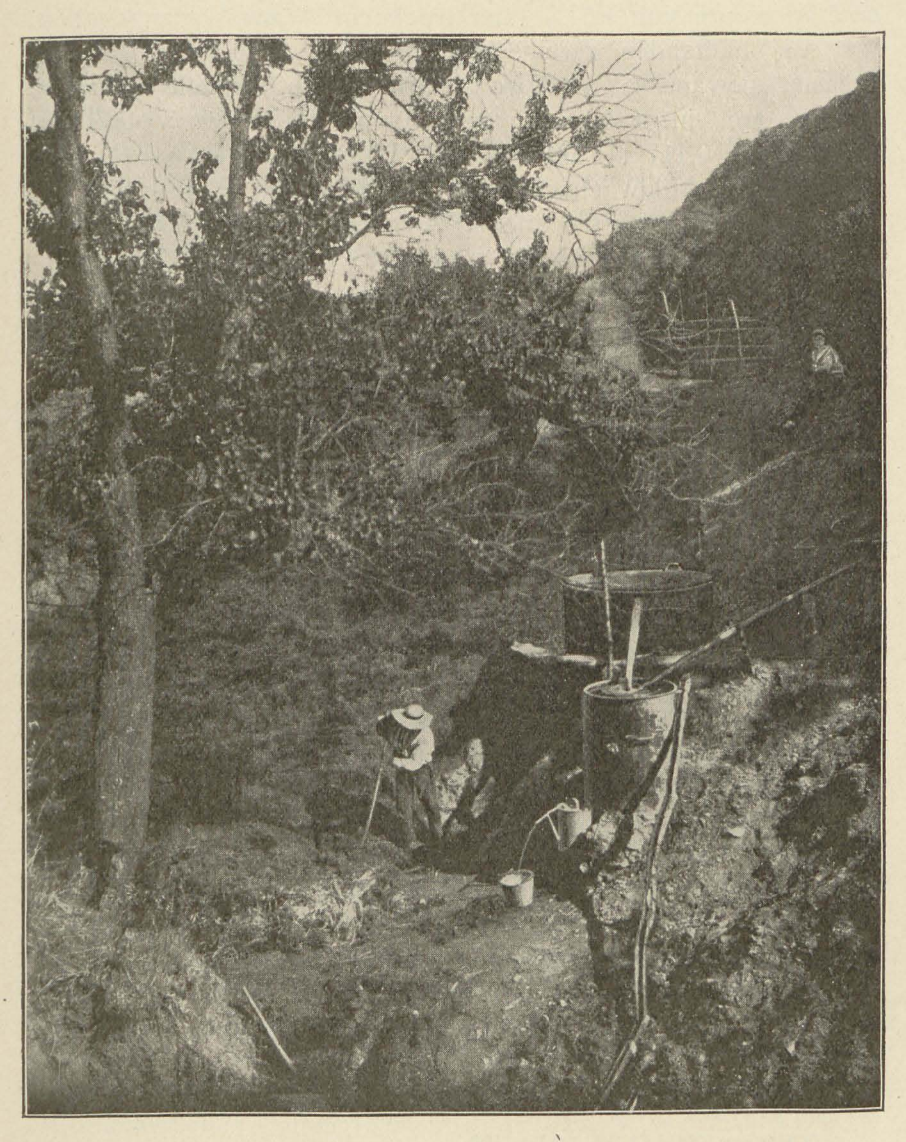


Fig. 45.
Destillation von Thymianöl in Spanien.

französisches, in Deutschland kultiviertes 0,9 %, trocknes französisches Kraut 2,5 bis 2,6 % Öl. Für algerisches Öl wird eine Ausbeute von 1,5 % (aus trocknem Kraut ?)[1]) angegeben.

Aus blühenden Zweigspitzen von *Th. zygis* var. *gracilis* Boissier gewann G. Blaque[2]) 1,048 % Öl. Frische blühende Zweige von in Kalabrien angebautem *Th. vulgaris* lieferten La Face[3]) 0,117 bis 0,173 % Öl, während M. Paulet[4]) aus dem frischen wildwachsenden Kraut derselben Pflanze 0,3 bis 0,5 % Öl erhielt. Aus trocknem blühendem Kraut von *Th. vulgaris* gewannen Rutowski und Winogradowa[5]) 0,25 % Öl.

Das algerische Thymianöl, das hauptsächlich in der Provinz Oran[6]) hergestellt wird, wird aus dem Kraut von *Thymus algeriensis* Boiss. et Reut. (*Th. ciliatus* Benth.)[1]) gewonnen.

Als cyprisches Thymianöl kommt manchmal Origanumöl in den Handel. Es ist unter Spanisch Hopfenöl auf S. 746 beschrieben. Über ein andres Öl siehe S. 760.

Eigenschaften. FRANZÖSISCHES (ebenso wie deutsches, das aber für den Handel kaum in Betracht kommt) Thymianöl ist eine schmutzig dunkelrotbraune Flüssigkeit von angenehmem, kräftigem Thymiangeruch und beißend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Das spez. Gewicht des reinen Öls liegt stets über 0,900, bei guten französischen Handelsölen meist zwischen 0,905 bis 0,915. Schimmel & Co. beobachteten an eigenen Destillaten aus frischem und getrocknetem Kraut 0,909 bis 0,935. Die Drehung ist schwach links, bis — 4°, kann aber meist wegen der dunklen Farbe des Öls nicht bestimmt werden. Es löst sich in ½ Vol. 90 %igen und 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, von 70 %igem sind meist 15 bis 30 Vol. zur klaren Lösung erforderlich. Der Gehalt an Phenolen beträgt bei normalen Ölen 20 bis 30 % und steigt in seltenen Fällen bis 42 %. Das Phenol ist bei französischem und deutschem Öl in der Regel Thymol, manchmal jedoch auch Carvacrol oder ein Gemisch beider.

---

[1]) Bull. mensuel de l'office du gouv. Tunisien; nach Journ. Parfum. et Savonn. 22 (1909), 6; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 109.

[2]) Perfum. Record 14 (1923), 239.

[3]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 6 (1924), 99.

[4]) Parfum. moderne 19 (1926), 175.

[5]) Riechstoffindustrie 1926, 203.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 42.

Von M. Paulet[1]) untersuchte Muster aus dem Departement Hérault hatten folgende Konstanten: d 0,904 bis 0,922, α −0° 24′ bis −2° 54′, löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, Thymolgehalt 22 bis 30 %. Bei den aus den nördlichen Gegenden stammenden Ölen war der Phenolgehalt höher als bei den im Süden gewonnenen Ölen.

Auf gewöhnliche Weise rektifiziertes Thymianöl nimmt schnell wieder die dunkle Farbe des rohen Öls an. Um ein hellgelbes Öl mit vollem Phenolgehalt zu bekommen, sind ganz besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Rektifikation erforderlich.

In Südfrankreich wird die helle Farbe des Thymianöls, auf die törichterweise von den Verbrauchern vielfach ein übertriebener Wert gelegt wird, dadurch erzielt, daß man das Öl mit dem mehrfachen seines Volumens Terpentinöl destilliert. Das sogenannte „weiße Thymianöl" des Handels ist daher in den meisten Fällen weiter nichts als ein nur einen geringen Bruchteil Thymianöl enthaltendes Terpentinöl, mit einem Gehalt von 1 bis 2 und wenn es hoch kommt bis 5 % Phenolen. Hierdurch erklärt sich auch die auffallende Tatsache, daß rektifiziertes Öl in vielen Preislisten niedriger notiert ist als rohes.

SPANISCHES ÖL. Man unterscheidet in Spanien Rotes Thymianöl, Thymol-Typ, und Origanumöl, Carvacrol-Typ. Letzteres ist als „Öl von Coridothymus" auf S. 768 beschrieben.

Das rote, thymolhaltige Thymianöl des Handels hat nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften: d_{15° 0,909 bis 0,947, α_D −0° 10′ bis −8° 20′, ganz ausnahmsweise schwach rechts bis +0° 50′, n_{D20° 1,491 bis 1,508, löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, manche Öle auch schon in 2 bis 5 Vol. 70 %igen. Phenolgehalt 20 bis 57 %.

Eine Anzahl von Ölen aus Murcia und Almeria sind von E. Günther während seines Aufenthalts in Spanien untersucht worden. d_{25° 0,922 bis 0,931; α_D wegen zu dunkler Farbe nicht bestimmbar; meist nicht ganz klar löslich in 1,5 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Gehalt an Thymol 50 bis 60 %.

Das rektifizierte weiße Thymianöl hat oft einen niedrigeren Phenolgehalt, weil zu seiner Herstellung vielfach bei der Thymolgewinnung abfallende Fraktionen, ferner Terpentinöl, Campherölfraktionen oder Cymol verwendet werden.

Italienisches Öl. Aus dem im Juli bei Terracina (Provinz Rom) gesammelten, trockenen Kraute von *Thymus vulgaris* L. gewannen P. Leone

[1]) Parfum. moderne 19 (1926), 175.

und E. Angelescu[1]) durch Wasserdampfdestillation 1,06 % eines dunkelroten, stark aromatisch riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15^\circ}^{15,5^\circ}$ 0,9250, α_{22° — 2,40° (bei weißem, elektrischem Licht bestimmt), n_{D22° 1,49646, S. Z. 3,5, V. Z. 14,9, E. Z. 11,4 (entspricht einem Gehalt von 4 % Linalylacetat). Nach nochmaliger Destillation mit Wasserdampf hatte das Öl eine citronengelbe Farbe und die Konstanten: $d_{15^\circ}^{15,5^\circ}$ 0,9194, $[\alpha]_{D28^\circ}$ — 3,57°, n_{D26° 1,49505. Der vom Phenol (38 % Thymol) befreite Teil des Öls hatte nach der Acetylierung die Verseifungszahl 112, die einem Gehalt an freiem Alkohol von 30,8 % bzw. 14,1 % (bezogen auf das Gesamtöl) entspricht.

Aus den frischen, blühenden Zweigen von in Kalabrien angebautem Thymian (*Thymus vulgaris* L.) gewann F. La Face[2]) durch Wasserdampfdestillation ein hellgelbes Öl mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,903, α_{D15° — 2°18′, n_{D20° 1,4810, löslich in 3 Vol. 80 %igen Alkohols, Phenolgehalt (Thymol) 20,5 %.

Ein cyprisches Thymianöl, aus Kornos bei Larnaka stammend, wurde im Imperial Institute[3]) in London untersucht. Das rötlichbraune Öl hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,933, α_D — 0,65°, n_{D20° 1,502, Phenolgehalt 49,5 %. Der phenolhaltige Anteil bestand in der Hauptsache, mindestens zu 74 %, aus Thymol.

Aus dem trockenen blühenden Kraute von *Thymus vulgaris* L., der in Suchum (Kaukasus) kultiviert worden war, gewannen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[4]) durch Dampfdestillation ein Öl mit den Konstanten: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9140, α_D — 0,84°, n_{D20° 1,4955, S. Z. 1,91, E. Z. 28, E. Z. nach Actlg. 86, löslich in 0,4 Vol. 90 %igen Alkohols, Phenolgehalt 30 %. Das Öl enthielt Thymol und Carvacrol im Verhältnis 2:1.

Indisches Öl. Ein in Britisch-Ostindien gewonnenes Thymianöl aus Srinagar erwies sich von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie die Destillate aus europäischem Thymian: d_{15° 0,9230, α_D — 5°10′, n_{D20° 1,49837, löslich in 1,4 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols, Phenolgehalt 40 %. Von Phenolen war allem Anschein nach nur Carvacrol zugegen[5]).

In Limaru (Britisch-Ostafrika) hat man Thymianöl von Pflanzen, die aus englischem und französischem Samen gezogen worden waren, destilliert. Das Öl aus englischem Thymian (Ausbeute 0,5 und 0,7 %; d 0,901 und 0,905; n_D 1,4900 und 1,4768) enthielt 32 % flüssige Phenole, das aus französischem Thymian destillierte Öl (Ausbeute 0,38 %; d 0,905; n_D 1,4908) enthielt 40 % Phenole, die leicht kristallisierten[6]).

Ein ungarisches Thymianöl hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,9048, α_D — 2° 46′, n_{D20° 1,48693, löslich in 1,1 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols. Es enthielt 24 % Thymol[7]).

---

[1]) Gazz. chim. ital. 51 (1921), II. 391.

[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 6 (1924), 99.

[3]) Bull. Imp. Inst. 22 (1924), 274.

[4]) Riechstoffindustrie 1926, 203.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 107.

[6]) Perfum. Record 5 (1914), 423.

[7]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.



Thymianöldestillation in Spanien.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)



Zusammensetzung. Wie beim Cassiaöl der Zimtaldehyd, beim Nelkenöl das Eugenol und beim Bergamottöl das Linalylacetat, so ist beim Thymianöl das Thymol (oder das Carvacrol) der den Wert bestimmende Bestandteil. Obwohl das Thymol bereits im Jahre 1719 beobachtet worden ist, also zu den am längsten bekannten, in ätherischen Ölen vorkommenden Körpern gehört, so wurde seine Zusammensetzung erst im Jahre 1853 von A. Lallemand[1]) richtig erkannt. Dieser fand durch Analysen die jetzt gültige Formel $C_{10}H_{14}O$, die an Stelle der kurze Zeit vorher von L. Doveri[2]) aufgestellten $C_{10}H_{15}O$ trat.

Thymol kristallisiert manchmal aus alten Ölen in der Kälte aus, vollständig kann es jedoch daraus nur durch Ausschütteln mit Lauge abgeschieden werden. Seine Eigenschaften und charakteristischen Verbindungen sind im I. Bd., S. 597 beschrieben.

Thymol ist jedoch nicht das einzige Phenol des Thymianöls. Manchmal scheint es teilweise, manchmal aber auch vollständig durch das isomere, flüssige Carvacrol (siehe dessen Eigenschaften auf Seite 600 des I. Bandes) ersetzt zu werden. Von welchen Bedingungen das Auftreten des einen oder des andern Phenols abhängt, ist noch nicht ermittelt worden. Schimmel & Co. machten an selbst destillierten Ölen folgende Beobachtungen: Französisches getrocknetes Thymiankraut lieferte ein Öl, das neben viel Thymol wenig Carvacrol enthielt. Bei der Destillation von frischem französischem, in Deutschland gebautem Kraut wurde ein Öl erhalten, dessen Phenol ausschließlich aus Carvacrol bestand. Hingegen gab frischer und getrockneter deutscher Thymian ein nur Thymol enthaltendes Öl.

Ein Verfahren zur Trennung von Thymol und Carvacrol besteht nach einem Patent der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G.[3]) darin, daß man Mischungen dieser Phenole mit Salzen arylierter Oxyfettsäuren behandelt.

Die Bildung des Thymols in der Pflanze unter dem Einfluß von Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge ist von Canals[4]) untersucht worden.

[1]) Compt. rend. **37** (1853), 498. — Liebigs Annalen **101** (1857), 119. — Annal. de Chim. et Phys. III. **49** (1857), 148. — Liebigs Annalen **102** (1857), 119.

[2]) Annal. de Chim. et Phys. III. **20** (1847), 174. — Liebigs Annalen **64** (1848), 374.

[3]) D. R. P. 462150 vom 24. 1. 1926. Chem. Zentralbl. **1928**, II. 1718.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. **21** (1917), 204; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1918**, 60.

Daß im Thymianöl wahrscheinlich noch ein drittes Phenol vorkommt, geht aus der grünschwarzen Färbung hervor, die das Öl bei Zusatz von Eisenchlorid zeigt.

Als weitere Bestandteile des Thymianöls wurden von Lallemand gefunden: Cymol, $C_{10}H_{14}$, Sdp. 175° und Thymen, $C_{10}H_{16}$, von 160 bis 165° siedend und optisch linksdrehend. Da durch Schimmel & Co.[1]) die Identität dieses Kohlenwasserstoffs mit l-α-Pinen festgestellt ist, muß der Name Thymen fallen gelassen werden. l-Pinen ist im Thymianöl nur in so geringen Mengen vorhanden, daß sein Nachweis nur möglich ist, wenn größere Quantitäten Öl zur Verfügung stehen.

A. Adida und M. Demigneux[2]) stellten im roten spanischen Thymianöl von *Thymus capitatus* Hoffmg. et Link 3,2 % rechtsdrehendes und im französischen Öl von *Th. vulgaris* 7,5 % linksdrehendes Pinen fest. Die Ansicht Labbés[3]), daß im Thymianöl das Pinen fehlt, ist demnach unrichtig. Ebenso ist das von ihm behauptete Vorkommen von Menthen durchaus nicht bewiesen.

Von den schwerer flüchtigen Anteilen des Thymianöls besitzt der bei 195 bis 230° siedende[1]) einen deutlichen Geruch nach Borneol und Linalool. Da durch Destillation wegen der Nähe ihrer Siedepunkte eine Trennung beider Körper nicht zu erzielen war, so wurde die Fraktion mit Chromsäure oxydiert und das Oxydationsprodukt im Vakuum destilliert. Ein Teil des Destillats erstarrte und erwies sich durch seinen bei 176° liegenden Schmelzpunkt sowie durch sein Oxim (Smp. 117 bis 118°) als Campher. Der flüssig bleibende Teil lieferte beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung eine kristallinische Verbindung, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther durch Natronlauge zersetzt wurde und eine intensiv nach Citral riechende Flüssigkeit abschied. Die daraus hergestellte Citryl-β-naphthocinchoninsäure schmolz bei 197°. Die Oxydationsprodukte der zwischen 195 und 230° siedenden Fraktion des Thymianöls sind mithin Campher und Citral. Aus der Bildung des ersteren muß auf ursprünglich vorhandenes Borneol, aus der des Citrals auf Linalool geschlossen werden. Das Vorkommen von Linalool im Thymianöl

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 57.

[2]) Bull. Sciences pharmacol. **33** (1926), 65. Nach Chem. Zentralbl. **1926**, II. 1698.

[3]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 1009.

bestätigte später Labbé[1]) durch Überführung dieses Alkohols in Geraniol (Smp. des geranylphthalsauren Silbers 133°). Bei der Oxydation der Borneolfraktion erhielt Labbé ebenfalls Campher.

Weitere Bestandteile des Thymianöls sind durch eine eingehende Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) aufgefunden worden. Das ihr zugrunde liegende Öl war aus Barcelona geliefert worden; leider konnte über seine botanische Herkunft nichts in Erfahrung gebracht werden. Es war ein typisches spanisches rotes Thymianöl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9297, $\alpha_D + 0°35'$, löslich in 3,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; Phenolgehalt 45 %, größtenteils Thymol.

Die am leichtesten flüchtigen Anteile vom Siedepunkt 130 bis 132° rochen nach Amylalkohol und bildeten auch das für diesen charakteristische Naphthylurethan vom Schmelzpunkt 51 bis 52°.

Ein kleiner Anteil vom Siedepunkt 145 bis 150° ($d_{15°}$ 0,8495; $\alpha_D + 3°28'$; $n_{D20°}$ 1,45052) gab bei der Benzoylierung unter Anwendung von Pyridin ein bei 134 bis 135° (6 mm) siedendes Benzoat, aus dem nach der Verseifung ein Alkohol von dem charakteristischen Geruch des β,γ-Hexenols erhalten wurde. Dieser Hexylenalkohol ist früher von H. Walbaum[3]) in Form seines Phenylessigsäureesters im Nachlauf des japanischen Pfefferminzöls nachgewiesen worden. Obwohl das Öl wie der genannte Alkohol bei 156° siedete, konnte der unscharfe Schmelzpunkt seines Naphthylurethans nur bis auf 58 bis 60° erhöht werden, während doch das Derivat des reinen Körpers aus Pfefferminzöl bei 72° schmelzen soll. Trotz dieser Abweichung ist der hier gefundene Alkohol wahrscheinlich mit dem β,γ-Hexenol identisch.

In den wenig höher siedenden Ölanteilen wurde nach mehrmaligem, sorgfältigem Fraktionieren ein unbekanntes Terpen (Elementaranalyse) von karottenartigem Geruch und mit folgenden Konstanten angetroffen: 1. Sdp. 155°, $d_{15°}$ 0,8533, $\alpha_D + 4°50'$, $n_{D20°}$ 1,46201; 2. Sdp. 155 bis 156°, $d_{15°}$ 0,8537, $\alpha_D + 4°35'$, $n_{D20°}$ 1,46231.

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 71.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **96** (1918), 245.

Sein Nitrosochlorid, aus Chloroform und Methylalkohol gereinigt, ist außerordentlich zersetzlich und kann somit nur in kleinen Mengen dargestellt und umkristallisiert werden. Bei etwa 85° findet die Zersetzung sehr plötzlich und heftig statt; Piperidid, Smp. 194 bis 195°; Nitrolbenzylamin, Smp. 105 bis 108°, unscharf; ein Anilid wurde nicht erhalten. Ein festes Nitrosat entsteht nicht. In Eisessiglösung unter Kühlung addiert das Terpen etwas mehr als 2 Atome Br; das Bromid ist ölig. Durch Sättigen der Eisessiglösung mit Salzsäuregas unter Eiskühlung wurde kein festes Chlorhydrat erhalten. Beim Versuch, das Terpen mit Eisessig-Schwefelsäure zu hydratisieren, trat Verharzung ein. Nach der Methode der Darstellung von Pinonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung liefert das Terpen ein wasser- und chloroformlösliches neutrales Oxydationsprodukt, das nicht unzersetzt destillierbar ist und auch bisher nicht als kristallisierter Körper erhalten werden konnte. Bei weiterer Oxydation mit neutralem Permanganat im Wasserbad resultierte neben Oxalsäure vom Schmelzpunkt etwa 100° und Essigsäure (Ag-Gehalt des Silbersalzes 64,20 %) eine sich bei der Destillation im Vakuum zersetzende Säure, die anscheinend keine Ketonsäure war. Bei ihrer Behandlung mit Dimethylsulfat fand keine Veresterung statt.

α-Pinen, das früher im spanischen Thymianöl festgestellt worden war, wurde bei dieser Untersuchung nicht gefunden. Dahingegen wurden Camphen (Isoborneol, Smp. 208 bis 210°) und eine minimale Menge β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°) festgestellt.

Erst nach wiederholten vergeblichen Versuchen konnte p-Cymol durch Oxydation mit konzentrierter Permanganatlösung zur Oxyisopropylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 153 bis 154° (Propenylbenzoesäure, Smp. 160 bis 161°) in Anteilen vom Siedepunkt 175 bis 179° nachgewiesen werden. Der Gehalt an Cymol war ganz verschwindend. Schon früher hat Lallemand, wie erwähnt, in einem Thymianöl p-Cymol nachgewiesen. Hierbei muß aber die Frage offen bleiben, ob in diesem Falle ein Öl andrer botanischer Herkunft vorgelegen oder etwa eine sekundäre Bildung von p-Cymol aus Terpinen stattgefunden hatte.

γ-Terpinen ist der Hauptbestandteil des von Phenolen befreiten Öls und wurde in allen Teilfraktionen vom Siedepunkt 176 bis 183° angetroffen. Alle diese Fraktionen bildeten, in Eisessiglösung mit Salzsäuregas gesättigt, ein zuerst öliges Hydrochlorid, das bei starker Abkühlung oder nach Impfung kristallinisch erstarrte. Das aus Methylalkohol gereinigte Dichlorhydrat schmolz bei 51 bis 52° und zeigte, mit dem Dipentenderivat vermischt, eine ganz bedeutende Erniedrigung des Schmelz-

punktes. Aus einigen der genannten Teilfraktionen entstand bei der Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Ätzkali in der Kälte der für das γ-Terpinen charakteristische Erythrit $C_{10}H_{20}O_4$ vom Schmelzpunkt 236 bis 237°.

Für die Abwesenheit des α-Terpinens, das bekanntlich öfters neben γ-Terpinen als Bestandteil ätherischer Öle auftritt, sprach das Ausbleiben der Nitrositreaktion. Auch entstand bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat keine Dioxymethylisopropyladipinsäure.

Von Alkoholen wurden im Laufe dieser Untersuchung als Bestandteile des Öls erkannt: Linalool (Phenylurethan, Smp. 65°), l-Borneol (Smp. 204°, Oxydation zu Campher), Terpinenol-4 und Geraniol.

Fraktionen vom Siedepunkt 86,5 bis 91,5° (6 bis 7 mm) und der Dichte d_{15° 0,9403 und 0,9363 besaßen den charakteristischen, etwas an Terpineol erinnernden Terpinenolgeruch. Da in ihnen auch noch kleine Mengen Borneol enthalten waren, die sich durch Ausfrieren nicht mehr daraus entfernen ließen, mußte der Nachweis des Terpinenols durch die Oxydation mit 1 %iger Permanganatlösung unter Eiskühlung zum Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ geführt werden. Das dabei entstandene neutrale Oxydationsprodukt vom Siedepunkt 160 bis 165° (9 mm) wurde beim Verreiben mit Chloroform und Äther schnell fest. Während aber von Wallach[1]) als Schmelzpunkt für das Glycerin aus Terpinenol-4 (Glycerin aus Terpinenol-1, Smp. 120 bis 121°) 114 bis 116° gefunden wurde, begann das hier erhaltene Produkt schon unterhalb 100° zu schmelzen. Erst durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation wurden aus dem Gemenge kleinere Mengen der Verbindung vom Schmelzpunkt 111 bis 113° erhalten. Mit verdünnter Salzsäure im Dampfstrom erhitzt, wurde daraus neben Cymol Carvenon (Semicarbazon, Smp. 201 bis 202°) gebildet. Das Sublimat des Glycerins schmolz bei 128 bis 129°. Nach Darstellung einer größeren Menge Glycerins gelang daraus auch die Überführung in die α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäuren vom Schmelzpunkt 205 bis 206° bzw. 188 bis 189° durch Oxydation mit alkalischem Permanganat. Wenn auch aus dem entstandenen Gemisch der aktiven und inaktiven Säure vom

---

[1]) Liebigs Annalen **350** (1906), 169.

Schmelzpunkt 195 bis 200° die beiden Säuren vom verlangten Schmelzpunkt nicht getrennt werden konnten, so ließ sich doch aus dem durch Erhitzen auf 200° gebildeten Bilakton-Gemenge vom Schmelzpunkt 65 bis 71° wenigstens das Bilakton vom Schmelzpunkt 70 bis 72° der Säure vom Schmelzpunkt 188 bis 189° durch fraktionierte Kristallisation herausarbeiten; dieses lieferte dann durch Erhitzen mit Ätzkali glatt die Säure vom Schmelzpunkt 187 bis 188°.

Außer diesem Beweis bestätigte noch die Bildung von Terpinendichlorhydrat vom Schmelzpunkt 51 bis 52° nach dem Sättigen der Eisessiglösung mit Salzsäuregas die Anwesenheit von Terpinenol-4 in der obengenannten Fraktion.

Versuche, in den terpinenolhaltigen Fraktionen durch Acetylierung eventuell noch α-Terpineol, dessen Anwesenheit die Erklärung des beobachteten unscharfen Schmelzpunktes des Glycerins $C_{10}H_{20}O_3$ infolge beigemengten Glycerins aus α-Terpineol (Smp. 121°) gegeben hätte, nachzuweisen, waren erfolglos. Es darf deshalb angenommen werden, daß der schwache Borneolgehalt der Terpinenolfraktionen die Ursache der Inkonstanz des Schmelzpunkts des neutralen Oxydationsprodukts bildete.

Kleine Mengen von Geraniol wurden in den zwischen 91,5 und 102° (7 mm) siedenden Anteilen ($d_{15°}$ 0,9259) von schwach geraniolartigem Geruch angetroffen. Bei der Behandlung ihrer Benzollösung mit Phthalsäureanhydrid und nachfolgender Verseifung der erhaltenen Estersalzlösung erhielt man ein Öl vom Siedepunkt 225 bis 231° mit ausgesprochenem Geraniolgeruch. Es bildete ein Diphenylurethan vom Schmelzpunkt 82°; bei der Oxydation mit Bichromat entstand Citral.

Die hochsiedenden Anteile (Sdp. 102 bis 106° [7 mm]; $d_{15°}$ 0,9326 bis 0,9386) waren noch nicht ganz thymolfrei. Nach Entfernung des Phenols und Destillation über Natrium hatte eine Teilfraktion folgende Eigenschaften: Sdp. 259 bis 264°, $d_{15°}$ 0,9105, $\alpha_D + 7° 54'$. Sie bildete beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation Caryophyllenalkohol vom Schmelzpunkt 94 bis 95°, wonach also Caryophyllen in dieser Sesquiterpenfraktion anwesend sein mußte. Außerdem schien noch ein anderes Sesquiterpen und wohl auch noch ein Sesquiterpenalkohol in geringer Menge in diesem spanischen Öl zugegen zu sein.

Aus einer Droge, die in ihren morphologischen und anatomischen Merkmalen vollständig mit *Thymus vulgaris* L. übereinstimmte, wurde nach R. Kofler[1]) ein Öl erhalten, das durch seinen Cineolgehalt stark von Thymianöl abwich und Thymol nur in sehr geringen Mengen oder überhaupt nicht enthielt. Der Autor sieht in dieser Tatsache einen neuen Beweis für die außerordentliche Veränderlichkeit der Arten der Gattung *Thymus* auch in ihren chemischen Eigenschaften[2]).

Aus einem lange Zeit in einem verzinkten Blechgefäß aufbewahrten französischen Thymianöl, in dem abnorme Bestandteile nicht nachgewiesen werden konnten, schieden sich, wie J. Schindelmeiser[3]) beobachtete, Kristalle ab, die aus Alkohol und Wasser in gut ausgebildeten, derben Säulen vom Smp. 169° kristallisierten. Der Körper hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_3$, war optisch inaktiv und sublimierte schon bei 80°. Mit Bromwasserstoff-eisessig entstand daraus eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ vom Smp. 68°, mit verdünnter Schwefelsäure eine limonenartig riechende Flüssigkeit, die unter anderem ein Terpinolen zu enthalten schien. Schindelmeiser glaubt, daß der Körper vielleicht mit dem von Schimmel & Co.[4]) im Wacholderbeeröl aufgefundenen kristallisierten Körper vom Smp. 165 bis 166° (siehe Bd. II, S. 260) identisch ist.

Prüfung. Die Verfälschung des Thymianöls geschieht am häufigsten mit Terpentinöl. Sie ist in Südfrankreich zur Darstellung des sogenannten weißen Thymianöls sogar ganz allgemein üblich. Terpentinölzusatz erniedrigt das spezifische Gewicht unter 0,900 und vermindert die Löslichkeit in Alkohol.

In Spanien werden die bei der Thymolgewinnung aus rotem Thymianöl abfallenden Nichtphenole oder auch Terpentinöl, Campherölfraktionen oder Cymol zur Verfälschung verwendet. Durch alle diese Zusätze wird der Phenolgehalt vermindert, weshalb die Phenolbestimmung bei der Prüfung des Thymianöls von größter Wichtigkeit ist. Ein einfaches Verfahren, das eine für praktische Zwecke hinreichende Genauigkeit besitzt, ist in Bd. I auf S. 752 beschrieben.

Es empfiehlt sich, durch Ansäuern der Lauge festzustellen, daß die Phenole in der Hauptsache aus Thymol bestehen, daß also das Carvacrol enthaltende sogenannte spanische Origanumöl (von *Coridothymus*) nicht zugegen ist.

---

[1]) Pharm. Monatsh. **1921**, Nr. 3. Nach Pharm. Ztg. **66** (1921), 484.

[2]) In spanischen Thymianölen, die von *Thymus mastichina* L. und von *Th. cephalotus* stammten, ist durch Dorronsoro ebenfalls Cineol nachgewiesen worden.

[3]) Apotheker-Ztg. **22** (1907), 853.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 46.

Eine auf chemischer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung von Thymol und Carvacrol in ätherischen Ölen ist von Kremers und Schreiner ausgearbeitet. Die Beschreibung findet sich in Bd. I, S. 756.

1138. Öl von Coridothymus capitatus.

Herkunft und Gewinnung. *Coridothymus capitatus* Rchb. f. (*Thymus capitatus* Hoffmg. et Lk.; *Satureja capitata* L.) bewohnt die wärmeren Teile der Mittelmeerländer, z. B. Spanien, Süditalien, Syrien und Kleinasien. Das ätherische Öl wird aus dem Kraut in größerem Umfang bisher nur in Spanien, und zwar in Granada, Huelva, Cordoba, Cadiz, Malaga und Sevilla hergestellt und wird als spanisches Origanumöl oder Thymianöl bezeichnet. Die Pflanze, die in Spanien unter den Namen „*Tomillo andaluz*" oder „*T. carrasqueno*" bekannt ist, liefert bei der Destillation 1 bis 1,5 % Öl.

Eigenschaften. Das gewöhnliche spanische Handelsöl bildet eine hellere oder dunklere Flüssigkeit (das Drehungsvermögen ist deshalb manchmal nicht bestimmbar), dessen spez. Gewicht bei 15° nach Dorronsoro[1]) 0,934 bis 0,985, und dessen Phenolgehalt 64 bis 67,5 % beträgt. E. Günther[2]) bestimmte an 4 authentischen Ölen für $d_{15°}$ 0,949 bis 0,952 und den Gehalt an Phenolen mit 69 bis 71,5 %; die Öle waren löslich in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Die im Laboratorium von Schimmel & Co. beobachteten Eigenschaften des spanischen carvacrolhaltigen Thymianöls sind folgende: $d_{15°}$ 0,930 bis 0,956, α_D + 1° 30′ bis — 3°, $n_{D20°}$ 1,498 bis 1,512, Phenolgehalt 50 bis 75 %, löslich in 1 bis 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Ob eine früher von Schimmel & Co.[3]) untersuchte Ölprobe aus der Provinz Granada ein normales Destillat gewesen ist, scheint wegen des niedrigen spezifischen Gewichts (0,901 bei 15°) zweifelhaft.

Fünf aus sizilianischem Kraut gewonnene, ebenfalls bei Schimmel & Co. untersuchte Öle hatten die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9533 bis 0,9595, α_D — 0° 6′ bis — 0° 56′, $n_{D20°}$ 1,507 bis 1,512. Mit Ausnahme von einem (vielleicht etwas

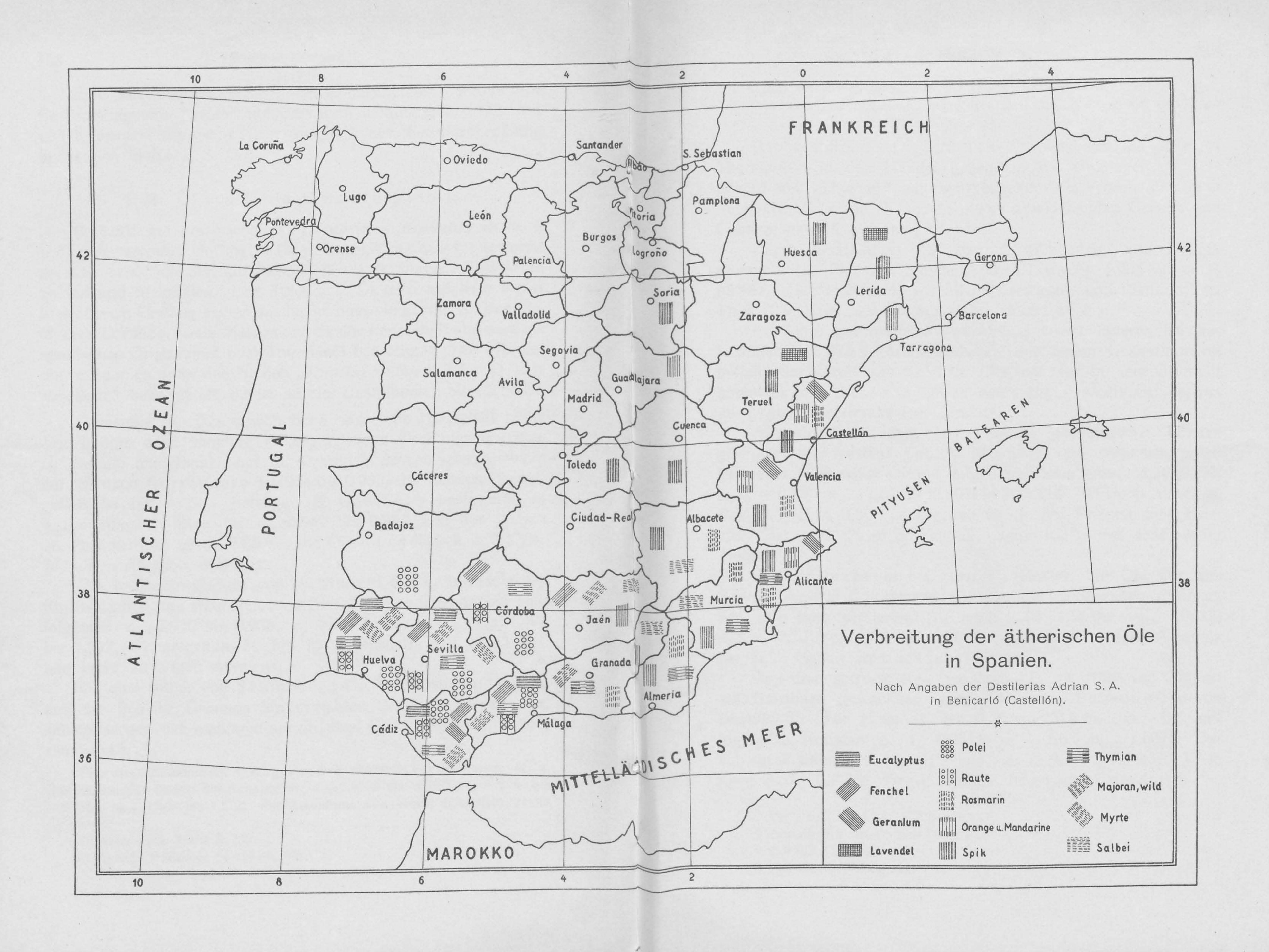
---

[1]) Siehe Anm. 2 auf S. 755.

[2]) Americ. Perfumer **24** (1929), 291.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 56.





FRANKREICH
ATLANTISCHER OZEAN
PORTUGAL
MITTELLÄNDISCHES MEER
MAROKKO
BALEAREN
PITYUSEN
La Coruña
Oviedo
Santander
S. Sebastian
Lugo
León
Pamplona
Pontevedra
Orense
Burgos
Logroño
Huesca
Gerona
Palencia
Soria
Lerida
Zamora
Valladolid
Zaragoza
Barcelona
Tarragona
Segovia
Salamanca
Avila
Guadalajara
Madrid
Teruel
Cuenca
Castellón
Toledo
Valencia
Cáceres
Ciudad-Real
Albacete
Badajoz
Alicante
Córdoba
Murcia
Jaén
Sevilla
Huelva
Granada
Almeria
Cádiz
Málaga
Verbreitung der ätherischen Öle in Spanien.
Nach Angaben der Destilerias Adrian S. A. in Benicarló (Castellón).
Eucalyptus
Fenchel
Geranium
Lavendel
Polei
Raute
Rosmarin
Orange u. Mandarine
Spik
Thymian
Majoran, wild
Myrte
Salbei



verharzten) Öl lösten sich alle in 2 bis 2,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols. Das Phenol bestand bei diesen Ölen lediglich aus Carvacrol und war in einer Menge von 64 bis 80 % zugegen.

Das rektifizierte Öl wird von Spanien aus als „Weißes Thymianöl“ in den Handel gebracht. Es wird aber oft verfälscht mit „Thymen“ und synthetischem Carvacrol, das man nach Günther durch seinen etwas abweichenden Geruch und Geschmack soll erkennen können.

Durch Destillation der ganzen blühenden, aus Malaga stammenden Pflanzen gewann G. Blaque[1]) 1,034 % eines 63,98 % Gesamtphenol, vor allem Carvacrol, enthaltenden Öls. Thymol in Kristallen konnte nicht isoliert werden.

In Tunis gesammeltes (trocknes?) Kraut lieferte bei der Destillation 1,875 % ätherisches Öl mit einem Gesamtphenolgehalt (Carvacrol) von 52,91 %. Thymol war in dem Öl nicht nachweisbar. Diese Öle hatten einen thymianähnlichen, etwas an *Origanum* erinnernden Geruch[1]).

Aus der blühenden, bei Palermo gesammelten Pflanze gewannen G. Pellini und V. Morani[2]) ein rötliches, nach Phenolen riechendes Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9480, $\alpha_{D26°}$ — 0,53°, $n_{D26°}$ 1,5048, löslich in 2,45 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 3,5, E. Z. 3,5, Phenolgehalt 67 %. Die Phenole bestanden aus Carvacrol (Nitrosocarvacrol, Smp. 153°) und sehr wenig Thymol.

F. C. Palazzo und C. Lutri[3]) stellten die Öle der aus Santo Pietro di Caltagirone auf Sizilien stammenden Pflanzen her in einer mittleren Ausbeute von 1,51 %. $d_{15°}$ 0,9582; $\alpha_{D22°}$ — 0,70°; $n_{D20°}$ 1,5106; löslich in 2,3 Vol. 70 %igen Alkohols bei 22°. Gehalt an Carvacrol 73 bis 80 %.

Aus dem getrockneten Kraut, das in der Nähe von Cagliari auf Sardinien gewachsen war, gewann E. Puxeddu[4]) durch Destillation über freiem Feuer 0,36 und 0,6 % eines Öls mit folgenden Konstanten: $d_{13°}$ 0,9314, α_D — 1,6°, $n_{D13°}$ 1,5076, löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 9,1, V. Z. 9,38, V. Z. nach Actlg. 159,33. Der Hauptbestandteil war Carvacrol.

[1]) Perfum. Record 14 (1923), 239.
[2]) Annali di chim. applic. 13 (1923), 97.
[3]) Ebenda 14 (1924), 109.
[4]) Ebenda 15 (1925), 162, 170.

Zusammensetzung. In dem unter Eigenschaften erwähnten Öl aus Granada haben Schimmel & Co.[1] α-Pinen[2]), Cymol, Dipenten, Bornylacetat und etwa 6 % Thymol nachgewiesen neben einem andern, flüssigen Phenol, wahrscheinlich Carvacrol. Palazzo und Lutri fanden Amylalkohol, p-Cymol, Dipenten, Sesquiterpene und Carvacrol, aber kein Thymol. Wahrscheinlich war auch Thymochinon zugegen. Ebenfalls nur aus Carvacrol bestanden die von Blaque sowie von Puxeddu daraufhin geprüften Öle, während Pellini und Morani neben Carvacrol auch eine kleine Menge Thymol feststellten.

1139. Öl von Thymus mastichina.

Herkunft und Eigenschaften. Der im Mittelmeergebiet vorkommende[3] *Thymus mastichina* L. wird in Spanien Waldmajoran, „*Mejorana silvestre*", oder auch „*Tomillo blanco*" genannt. Die Pflanze wird in Spanien in beträchtlicher Menge angebaut und auch auf Öl verarbeitet. Authentische Proben dieses Öls hat B. Dorronsoro[4] untersucht. Es war von hellgelber Farbe, wurde mit der Zeit dunkler und besaß einen campherähnlichen, an Thymian (siehe weiter unten) erinnernden Geruch. Die Konstanten waren: d_{20° 0,907 bis 0,945, α_D $-0^\circ 50'$ bis $+4^\circ 40'$, n_{D23° 1,4630 bis 1,4654, V. Z. 12,7 bis 18,5, Estergehalt 4,44 bis 6,47 % (berechnet als Linalylacetat), E. Z. nach Actlg. 29,2 bis 49,3 = 8,2 bis 14,09 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Es löste sich in jedem Verhältnis in 94 %igem Alkohol, in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen und in 1 bis 3,7 Vol. 80 %igen Alkohols.

Vier später von demselben Autor[5] untersuchte Öle aus Albuñuelas, Malaga und Granada hatten die Konstanten: d_{15° 0,915 bis 0,9168, α_{D15° $+2^\circ 22'$ bis $+4^\circ 14'$, n_{D15° 1,4640 bis 1,4693, S. Z. 0,3 bis 1,4, E. Z. 8,32 bis 19,7, Ester (Linalylacetat) 2,91 bis 6,90 %, E. Z. nach Actlg. 49,30 bis 54,5,

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 56.

[2] Siehe auch: Adida u. Demigneux, S. 762.

[3] Siehe M. Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel. Leipzig 1896.

[4] Contribución al estudio de las esencias españolas. Esencia de mejorana silvestre. Madrid 1910; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 118.

[5] Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29**, 1919; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 87.

Gesamtalkohol 14,07 bis 11,18 %, löslich in 90 %igem Alkohol, löslich in 1 bis 1,3 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 2 bis 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols (mit 12 Vol. Trübung). Cineolgehalt (Resorcinmethode) 60 bis 62 %.

Drei spanische Majoranöle, die offenbar von sog. Waldmajoran (siehe oben) stammten, verhielten sich folgendermaßen [1]: $d_{15°}$ 0,8980 bis 0,9231, α_D — 1° 46′ bis + 3° 50′, $n_{D20°}$ 1,46479 bis 1,46757, S. Z. bis 0,4, E. Z. 7,5 bis 8,4, E. Z. nach Actlg. 67,2 bis 78,4, löslich in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols. Die Öle enthielten etwa 40 % Cineol, während der Phenolgehalt nur gering war (in einem Falle 6 % bestimmt). Der Geruch erinnerte gleichzeitig an Eucalyptus- und Rosmarinöl. Die Angabe von Dorronsoro, daß der Geruch an Thymian erinnert, dürfte wohl zu bezweifeln sein, denn die von ihm untersuchten Öle enthielten so gut wie kein Phenol, dagegen 64 bis 72 % Cineol.

Aus Kraut, das aus Spanien geschickt und von Dr. Gießler in Leipzig als *Th. mastichina* bestimmt worden war, destillierten Schimmel & Co. ein farbloses Öl von eucalyptusölartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,9301; α_D + 4° 50′; es enthielt viel Cineol.

Zusammensetzung.[2]) Von freien und veresterten Säuren wurden Essigsäure durch die Reaktion mit Ferrichlorid und durch Überführung in ihren Äthylester, Isovaleriansäure durch den Siedepunkt sowie durch die Darstellung ihres Isoamylesters nachgewiesen.

Das Öl enthielt außerdem ein Phenol (weniger als 0,1 %), das nicht kristallisierte, keine Farbreaktion mit Eisenchlorid gab und keine Nitrosoverbindung lieferte. Aus den mit Bisulfit reagierenden Anteilen wurde durch Alkalien ein nach Wein riechender Körper freigemacht, vielleicht ein Keton (weniger als 0,1 %). Von Terpenen wurde d-α-Pinen (7 bis 8 %) aufgefunden: Sdp. 168° (710 mm), Smp. des Nitrosochlorids 103°, des Nitrolpiperidins 118 bis 119°, des Nitrolbenzylamins 122 bis 123°. Ferner enthielt das Öl sehr viel (64 bis 72 %) Cineol (Additionsverbindung mit Phosphorsäure und mit Resorcin, Smp. 80°). In der von 185 bis 195° siedenden Fraktion wies

[1]) Beobachtung von Schimmel & Co.
[2]) Siehe Anm. 4 auf S. 770.

Dorronsoro l-Linalool nach, das er durch Oxydation zu Citral und Überführung dieses in die β-Naphthocinchoninsäureverbindung (Smp. 197°) kennzeichnete.

1140. Öl von Thymus cephalotus.

Ein Öl von *Thymus cephalotus* L. aus Almeria verhielt sich nach Dorronsoro[1]) wie folgt: $d_{15°}$ 0,916, $\alpha_{D15°}$ + 4° 14', $n_{D15°}$ 1,4690, S. Z. 0,5, E. Z. 7,74, E. Z. nach Actlg. 50,4, Ester (Linalylacetat) 2,72 %, Gesamtalkohol 12,12 %, löslich in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols, Cineolgehalt (Resorcinmethode) 60 %.

Wegen seines hohen Gehalts an Cineol ähnelt das Öl sehr stark dem von *Th. mastichina.*

1141. Quendelöl.

Oleum Serpylli. — Essence de Serpolet. — Oil of Wild Thyme.

Herkunft. Der in Europa, Nordamerika, Mittel- und Nordasien sowie Abessynien in zahlreichen Varietäten verbreitete Quendel, Feldthymian oder Feldkümmel, *Thymus serpyllum* L., gibt bei der Destillation nur sehr wenig Öl. Bei trocknem Kraut beträgt die Ausbeute 0,15 bis 0,6 %, bei frischem sind 0,27 % (siehe unten) festgestellt worden.

Das einzige Land, wo das Öl in größeren Mengen gewonnen wird (wenn hier nicht eine Verwechslung vorliegt), scheint Südrußland zu sein, denn der russische Bedarf an diesem Öl soll nach H. Zander[2]) angeblich auf 5000 bis 6000 kg geschätzt werden.

Eigenschaften. Quendelöl ist eine farblose oder goldgelbe Flüssigkeit von angenehmem, etwas melissenartigem, schwach an Thymian erinnerndem Geruch. $d_{15°}$ 0,873 bis 0,920; α_D — 1° 44' bis — 21°.

H. Haensel[3]) beschreibt ein rektifiziertes Quendelöl. $d_{15°}$ 0,9127; α_D — 11°; V. Z. 38; löslich in 1,15 Teilen 80 %igen

[1]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29** (1919); Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 87.

[2]) Chem. Industrie **51** (1928), 116.

[3]) Apotheker-Ztg. **19** (1904), 271.

Alkohols; bei der Destillation gingen über: bis 200° 23,3 %, über 240° 26,7 %.

Rutowski, Winogradowa und Kondratski[1]) erhielten bei der Destillation von frischem, blühendem, wildwachsendem Quendelkraut aus der Krim 0,27 % Öl. $d_{4°}^{20°}$ 0,9131; α_D — 8,8°; $n_{D20°}$ 1,4941; S. Z. 3,6; E. Z. 21,72; E. Z. nach Actlg. 14,03; löslich in 0,4 Vol. 90 %igen Alkohols. Erheblich leichter war ein aus kultiviertem Kraut gewonnenes Öl. $d_{4°}^{20°}$ 0,8734; α_D — 1,44°; $n_{D20°}$ 1,4865; S. Z. 1,09; E. Z. 15,25; E. Z. nach Actlg. 59,44; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Die Hauptmenge des Öls siedet von 175 bis 180° und besteht nach P. Febve[2]) aus Cymol, $C_{10}H_{14}$, dem Spuren eines rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ beigemengt sind.

A. Adida und M. Demigneux[3]) haben in einem Serpoletöl des Handels 18 % l-Pinen (Pinonsäure; Semicarbazon, Smp. 201 bis 203°) nachgewiesen. Da diese Handelsöle meist nicht rein sind (siehe unten), so ist der Pinengehalt möglicherweise auf Verfälschung zurückzuführen.

Ein von J. H. Gladstone[4]) untersuchtes Öl von dem spez. Gewicht 0,884 und dem Drehungswinkel α_D — 31,6° bestand fast ganz aus einem terpentinölähnlichen Kohlenwasserstoff. Dies ist ganz erklärlich, denn nach dem Drehungsvermögen zu urteilen, war dies Öl ausgiebig mit französischem Terpentinöl verfälscht.

Mit Alkalien läßt sich aus dem Öl eine kleine Menge, etwa 1 %, Phenol ausschütteln. Das Phenol ist nicht einheitlich, sondern besteht, wie E. Jahns[5]) nachwies, aus Carvacrol, Thymol und einem nicht genauer untersuchten, sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung violett färbenden Phenol[6]).

Die höher, bei 200 bis 250° siedenden Anteile enthalten neben den Phenolen Kohlenwasserstoffe, vermutlich Sesquiterpene.

[1]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut Moskau **1925**, Heft 11, S. 83.

[2]) Compt. rend. **92** (1881), 1290.

[3]) Bull. Sciences pharmacol. **33** (1926), 65. Nach Chem. Zentralbl. **1926**, II. 1698.

[4]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1; Jahresber. d. Chem. **1863**, 546 u. 549.

[5]) Arch. der Pharm. **216** (1880), 277. — Berl. Berichte **15** (1882), 819.

[6]) E. Buri, Arch. der Pharm. **212** (1878), 485.

Verfälschung. Als „Essence de serpolet" werden in Südfrankreich häufig aus Spanisch-Hopfenöl, Poleiöl, Spiköl und Thymianöl bestehende Gemische verkauft, die natürlich ganz andre Eigenschaften haben als echtes Quendelöl.

1142. Öle aus Unterarten des Quendels.

Die ätherischen Öle einiger in Ungarn wildwachsender Unterarten von *Thymus serpyllum* L. untersuchte Béla Gaal[1]).

Thymus brachyphyllus Opiz (*Th. serpyllum* subspec. *brachyphyllus* [Opiz])[2]) enthielt 0,887 % Öl, in dem 31,13 % Thymol, 0,683 % B.-Phenol (?) und 25 % Cymol nachgewiesen wurden.

Thymus Marschallianus Willd. (*Th. serpyllum* subspec. *Marschallianus* Lyka)[2]) lieferte 0,539 bis 0,580 % Öl, das 32,99 % Thymol, 0,710 % B.-Phenol und 29 % Cymol enthielt.

Thymus clivorum Lyka f. *Borosianus* (*Th. serpyllum* subspec. *clivorum* Lyka f. *Borosianus*) ergab 0,191 % ätherisches Öl.

Zur Bestimmung des Thymols hat Gaal das jodometrische Verfahren von Kremers und Schreiner[3]) in etwas abgeänderter Form verwendet. Er gibt einen Überschuß von Zehntelnormal-Jodlösung zur alkalischen Thymollösung und titriert nach dem Fällen des Jodthymols die überschüssige Jodlösung mit Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zurück. Zur Bestimmung des übrigen Phenols werden 2 ccm Öl mit Petroläther vom Siedepunkt 40 bis 50° verdünnt und fünfmal mit je 20 ccm 5 %iger Natronlauge ausgeschüttelt. Dann schüttelt man die alkalische Lösung mit Äther aus und entfernt so das Thymol (?). Hierauf trennt man beide Lösungen und verfährt weiter nach dem von Kremers und Schreiner angegebenen Verfahren.

1143. Öl von Thymus citriodorus.

In naher Beziehung zu *Thymus serpyllum* steht auch *Th. citriodorus* Schreb. Das ätherische Öl der in Kalabrien angebauten Pflanze hatte nach L. Bonaccorsi[4]) folgende Konstanten: d_{15° 0,9020, $\alpha + 3{,}6^\circ$, S. Z. 4,48, V. Z. 30,01, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, Carbonylverbindungen (als Citral berechnet) 13,5 %. In dem Öle waren nur Spuren von Phenolen enthalten.

[1]) Ber. Ungar. pharm. Ges. 2 (1926), 217. Nach Chem. Zentralbl. 1928, I. 2019.

[2]) Hegi, Illustrierte Flora von Mitteleuropa. Bd. V, 4. Teil, S. 2312 bis 2319.

[3]) Siehe Bd. I, S. 757.

[4]) Bull. uff. R. Staz. sperim. ind. Essenze 2 (1927), 4. Nach British chem. Abstracts B. 1928, 210.

1144. Öl von Thymus odoratissimus.

Aus dem Kraut von *Thymus odoratissimus* Bieb. (Südrußland) gewannen L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,41 bis 0,45 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{4°}^{15°}$ 0,9070 bis 0,9122, α_D —22 bis —28,7°, $n_{D20°}$ 1,4742 bis 1,4760, löslich in 0,58 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 1,49 bis 2,42, E. Z. 26,11 bis 34,3, E. Z. nach Actlg. 102,29 bis 137,63.

Ein durch Wasserdampfdestillation von wildem *Thymus odoratissimus* Bieb. (Gouvernement Woronesh) mit 0,06 % Ausbeute gewonnenes ätherisches Öl hatte nach A. M. Tschernuchin[2]) folgende, besonders in Bezug auf die Drehung stark abweichende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8682, α_D +15,22°, n_D 1,4755, S. Z. 0, E. Z. 23,0, E. Z. nach Actlg. 50,2, Gehalt an Phenolen bis 8 %.

1145. Öl von Thymus cimicinus.

Aus dem vor Entwicklung der Knospen gesammelten Kraute von *Thymus cimicinus* Blum. (Südrußland) gewannen L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,7 % ätherisches Öl mit den Konstanten: d 0,9060, α_D —2,6 bis —3,02°, $n_{D20°}$ >1,49, löslich in 0,16 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,74 bis 1,12, E. Z. 3,73 bis 5,20, E. Z. nach Actlg. 34,63 bis 38,09. — Bei Beginn der Blüte destillierte Öle hatten die Konstanten: d 0,9042 und 0,9050, α_D +10,59° und +8,00°, $n_{D20°}$ > 1,49, löslich in 0,4 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,56 und 0,93, E. Z. 4,1 und 3,73, E. Z. nach Actlg. 30,04 und 29,81.

1146. Öl von Thymus Broussonetii.

Einer Mitteilung von E. Perrot und L. Gentil[3]) zufolge gewann man aus *Thymus Broussonetii* Boiss., einer bei Mogador (Marokko) reichlich vorkommenden *Thymus*-Art, 0,88 % eines

[1]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands 5 (1928), 157.

[2]) Transactions of the scientific chem.-pharm. Inst. Nr. 19. Moskau 1928, 201.

[3]) Office national des matières premières végétales, Heft 10. Nach Parfum. moderne 15 (1922), 33.

grünlichen, nach Majoranöl riechenden ätherischen Öls, in dem 27,33 % Phenole, in der Hauptsache wahrscheinlich Carvacrol, enthalten waren.

1147. Öl von Thymus striatus.

Aus dem getrockneten Kraut von *Thymus striatus* Vahl, das im Juni 1920 bei Altamura (italienische Provinz Bari) gesammelt worden war, gewannen P. Leone und E. Angelescu[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,342 % eines citronengelben, aromatisch riechenden und brennend schmeckenden Öls mit folgenden Konstanten: $d^{13,5°}_{4°}$ 0,9084, $[\alpha]_{D26°}$ —4,29°, S. Z. 1,9, E. Z. 8,1 (entsprechend einem Estergehalt von 2,83 %, als Geranylacetat berechnet), V. Z. 10. Nach der Methode von Kremers und Schreiner wurden 30 % Thymol (Nitroderivat, Smp. 141°) im Öl nachgewiesen.

Durch die Untersuchung des von Thymol befreiten Öls wurde festgestellt, daß im Gesamtöl 29 % Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°) und 4,5 % eines zwischen 250 und 260° siedenden, monocyclischen Sesquiterpens ($d_{15°}$ 0,875 bis 0,89, Mol.-Refr. 67,76) enthalten waren.

1148. Öl von Thymus herba barona.

Aus den frischen, im Juni bei Villacidro auf Sardinien gesammelten Blättern und Zweigen von *Thymus herba barona* Lois. gewann E. Puxeddu[2]) durch Wasserdampfdestillation über direktem Feuer 1 bis 1,36 % eines goldgelben, nach Amylalkohol riechenden Öls, das nach der Rektifikation mit Wasserdampf folgende Konstanten aufwies: $d_{18°}$0,9232, $\alpha_{D18°}$ —4,83°, $n_{D20°}$1,4970, löslich in 1,4 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 9,9, V. Z. 15,9, V. Z. nach Actlg. 187,26. Die Aldehydreaktion mit Schiff's Reagens fiel positiv aus. Das Öl bestand zu 60 Vol. % aus Phenolen, von denen Carvacrol durch das Nitrosoderivat (Smp. 153°) und als Aminocarvacrol (Smp. 134°) nachgewiesen wurde. Amylalkohol ließ sich nicht identifizieren, doch war nach Ansicht des Verfassers wahrscheinlich ein Derivat dieses Alkohols in dem Öl vorhanden.

[1]) Gazz. chim. ital. 52 (1922), I. 152.
[2]) Ann. di Chim. applic. 16 (1926), 323.

1149. Öl von Thymus hiemalis.

Spanisches Verbenaöl. — Essence de Verveine d'Espagne. — Thyme Lemon oil.

Herkunft. Die Stammpflanze des sogenannten spanischen Verbenaöls („Thyme Lemon oil") ist nach E. M. Holmes[1]) *Thymus hiemalis* Lange, während sich das eigentliche oder echte Verbenaöl von *Lippia citriodora* H. B. et K. ableitet. Wie auf S. 614 des näheren ausgeführt wurde, sind beide Öle früher (siehe II. Aufl. Bd. III, S. 434) gemeinsam als Verbenaöl beschrieben worden. Sie sind einander sehr ähnlich, haben beide Citral als Hauptbestandteil, unterscheiden sich aber in der Drehungsrichtung, indem das echte Verbenaöl links, das von *Thymus hiemalis* rechts dreht. Nahe verwandt mit diesem ist *Th. hirtus* Willd. *„Tomillo limonero"*, dessen Öl ebenfalls citralhaltig ist, so daß eine Verwechslung beider nicht ausgeschlossen ist.

Eigenschaften. Wie beim echten Verbenaöl sollen auch hier die bisher untersuchten Öle tabellarisch zusammengestellt werden.

	Herkunft	d_{15°	α_D	n_{D20°	Aldehyd- bzw. Citralgehalt
1.	Spanien[2])	0,926	+2°45′	—	13%
2.	„ [3])	0,901	+18°30′	—	20%
3.	„ [4])	0,9085	+9°45′	—	—
4.	„ [5])	0,9058	+15°11′	1,48267	34%
5.	„ [6])	0,906	+14°50′	1,48024	34%
6.	„ [6])	0,9107	+15°30′	1,48112	27%.

Die unter 5 und 6 genannten Öle hatten V. Z. 7,45 und 15,44; E. Z. nach Formylierung bei gewöhnlicher Temperatur 66,82 und

---

[1]) Um die Stammpflanze des sogenannten spanischen Verbenaöls (Thyme Lemon oil) festzustellen, hat J. C. Umney (Perfum. Record **3** [1912], 212) authentisches Destillationsmaterial aus Spanien kommen und von E. M. Holmes (vgl. auch ebenda **11** [1925], 339) untersuchen lassen, der es als *Thymus hiemalis* Lange erkannte. Die Art ist nahe verwandt mit *T. hirtus* Willd. und *T. vulgaris* L. Sie wurde von Boissier zu *T. mastichina* L. gerechnet und von Pourret als eine Varietät *(hiemalis)* von *T. sparsifolius* betrachtet. In ihrem Habitus wechselt sie sehr, ist aber trotzdem leicht von den andern *Thymus*-Arten zu unterscheiden. In Umneys Artikel sind Abbildungen der ganzen Pflanze sowie der Blütenstände und Blütenteile enthalten.

[2]) Kerschbaum, Berl. Berichte **33** (1900), 887.

[3]) Parry und Bennett, Chemist and Druggist **69** (1906), 481.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 107.

[5]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[6]) Chiris, Les Parfums de France **1925**, 18.

92,65; freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 16,89 und 22,26 %; Gesamtalkohole 19,06 und 26,5 %; Ester (als $C_{12}H_{20}O_2$ berechnet) 2,76 und 5,40 %.

Öl Nr. 4 war nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igen, jedoch klar in 0,7 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der charakteristische Geruch wird wie beim echten Verbenaöl durch die Gegenwart von Citral[1]) bedingt, das in den beiden als a und b bezeichneten Formen vorkommt[2]).

Von M. Kerschbaum wurde aus spanischem Öl 1 % eines bis dahin unbekannten Ketons $C_{10}H_{16}O$ isoliert, das er Verbenon (siehe Bd. I, S. 559) nannte. (Sdp. 103 bis 104° bei 16 mm; $d_{17°}$ 0,974; $\alpha_D + 66°$; n_D 1,49951; Semicarbazon, Smp. 208 bis 209°; Oxydation zu Norpinsäure, Smp. 173 bis 174°.)

Außer den genannten Verbindungen enthielt das von Kerschbaum untersuchte Öl 86 % Alkohole und Terpene, deren Natur nicht aufgeklärt wurde.

1150. Öl von Thymus hirtus.

Herkunft. Wie der spanische Name „*Tomillo limonero*" besagt, ist *Thymus hirtus* Willd. eine nach Citronenöl riechende Art, die in Zentral- und Südspanien, auf den Kalkhügeln um Granada, in der unteren Region des Pinsapowaldes, im Osten und in den Hochgebirgen der Terrasse gedeiht[3]).

Eigenschaften und Zusammensetzung. Eine Probe des dem Öl von *Th. hiemalis* außerordentlich ähnlichen Öls, die D. B. Dorronsoro[4]) untersuchte, war braun und roch nach Citronenöl: $d_{15°}$ 0,909, $\alpha_{D15°} + 13° 20'$, $n_{D15°}$ 1,4825, löslich in jedem Volumen 90 %igen, in 2 Vol. 80 %igen und in 7 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 4,2, E. Z. 18,34, E. Z. nach Actlg. 95,35, Ester (Acetat eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$) 6,42 %, Gesamtalkohol ($C_{10}H_{18}O$) 28,35 %, freier Alkohol 22,52 %, Citralgehalt (Bisulfitmethode) 6,6 %, (Hydroxylaminmethode) 12,54 % (dem Gewichte nach). Verhalten im Ladenburgschen Kolben 155 bis 173°, 9,05 %; 173 bis 180°,

[1]) Parry und Bennett, Chemist and Druggist 69 (1906), 481.

[2]) Kerschbaum, Berl. Berichte 33 (1900), 887.

[3]) Engler, Die Vegetation der Erde. Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der iberischen Halbinsel von M. Willkomm. 1896.

[4]) Siehe Anm. 1 auf S. 772.

9,80 %; 180 bis 190°, 18 %; 190 bis 200°, 19,11 %; 200 bis 210°, 23,25 %; 210 bis 220°, 8,92 %; 220 bis 225°, 6,05 %; Rückstand 5,82 %. In den ersten beiden Fraktionen ist wahrscheinlich d-Limonen (20 bis 25 %, Sdp. 175 bis 176°, $d_{15°}$ 0,850), in der Fraktion 190 bis 220° wahrscheinlich Linalool und vor allem d-Fenchon (Semicarbazon, Smp. 176 bis 178°) enthalten. Dorronsoro nimmt auf Grund dieser vorläufigen Untersuchung an, daß sich das Öl folgendermaßen zusammensetzt: Terpene (Limonen) 20 bis 25 %, Citral 12,54 %, Ester (Acetat des Alkohols $C_{10}H_{18}O$) 6,50 %, freier Alkohol $C_{10}H_{18}O$ 22,60 %, Fenchon, Harze usw. 33,36 %.

1151. Öl von Thymus piperella.

Thymus piperella L. ist ein Thymian, der in Felsspalten, an felsigen Abhängen und auf Geröll in der spanischen Provinz Valencia vorkommt[1]) und dort unter der Bezeichnung „*Pebrella*" bekannt ist. Das Öl wurde von F. Luna[2]) in einem der in Spanien üblichen Apparate durch Destillation über freiem Feuer hergestellt. Ausbeute 0,25 %. $d_{15°}$ 0,920; α_D + (?) 2,31°; $n_{D20°}$ 1,52; löslich in 5,8 Vol. 70 %igen und 2 Vol. 80 %igen Alkohols. E. Z. 3,7 = 1,4 % Ester (berechnet für Bornylacetat). Das Öl beginnt bei 175° zu sieden und enthält außer Terpenen und Cymol 32 % Thymol und 10 % Carvacrol.

1152. Cunilaöl.

Das in Nordamerika „Dittany" genannte, getrocknete Kraut von *Cunila origanoides* (L.) Briq. (*C. Mariana* L.)[3]) gibt 0,7 % eines rötlichgelben, dem Thymianöl ähnlichen Öls vom spez. Gewicht 0,915. Vorläufige Versuche ergaben, daß es 40 % eines Phenols, wahrscheinlich Thymol, enthält[4]).

[1]) Willkomm, Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der Iberischen Halbinsel. Leipzig 1896. S. 200.

[2]) Boletin del Instituto de Radiactividad **1928**, 10.

[3]) Nach Th. Peckolt (Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** [1904], 380) liefern die frischen Blätter von *Cunila galioides* Benth. 0,174 % ätherisches Öl von patchouliähnlichem Geruch.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 44. — Vgl. auch Milleman, Americ. Journ. Pharm. **38** (1866), 495.

1153. Lycopusöl.

Das getrocknete Kraut des amerikanischen Wolfstrapps (Bugle weed), *Lycopus virginicus* Michx., gibt bei der Destillation 0,075 % Öl von charakteristischem, aber schwer definierbarem Geruch. Spez. Gewicht 0,924 bei 15°[1]).

1154. Poleiöl.

Oleum Menthae Pulegii. — Essence de Pouliot. — Oil of European Pennyroyal.

Herkunft und Gewinnung. Die Poleipflanze *Mentha pulegium* L. (*Pulegium vulgare* Mill.) ist im ganzen Mittelmeergebiet verbreitet und kommt auch hin und wieder in Deutschland vor.

Das Poleiöl des Handels wird in Spanien in den Provinzen Huelva, Cadiz und Cordoba, in Südfrankreich, Algerien und gelegentlich auch in der asiatischen Türkei aus dem frischen Kraut destilliert. Hierzu wird wohl meist das wildwachsende Kraut der besonders in feuchten Sommern gut gedeihenden Pflanze, die sich übrigens auch in Südamerika (Chile) eingebürgert hat, verwendet. Anbauversuche mit der Pflanze hat man in Sizilien gemacht[2]).

In Spanien dient zur Destillation nach Holmes die var. *eriantha*[3]). Die Gewinnung geschieht dort während der Sommermonate in den üblichen Wanderblasen, die mit freiem Feuer betrieben werden. Die Ausbeute beträgt über 2 %[4]). Die Gesamtproduktion dieses Öls in Spanien betrug im Jahre 1928 rund 10000 kg[4]).

Eigenschaften. Poleiöl hat eine gelbe bis rötlichgelbe Farbe, manchmal mit bläulichem oder grünlichem Schein und einen starken, aromatischen, minzenartigen Geruch. d_{15° 0,930 bis 0,950; α_D +15 bis +25°, bei niedrigerer Drehung ist der Pulegongehalt fast stets ungenügend; n_{D20° 1,483 bis 1,488; Pulegongehalt (bestimmt nach der in Bd. I, S. 741 beschriebenen Sulfitmethode) gegen 80 % und darüber (bis 95 %); löslich in 4 bis 7 Vol. 60 %igen Alkohols und mehr und in 1,5 bis 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr, bei algerischen und spanischen Ölen zeigen die verdünnten Lösungen vereinzelt eine leichte, durch ein Paraffin hervorgerufene Opalescenz.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 49.

[2]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 861; Chemist and Druggist 67 (1905), 970.

[3]) Simmons, Perfum. Record 14 (1923), 235. — Über die verschiedenen Varietäten von *Mentha pulegium* siehe Holmes, Perfum. Record 2 (1911), 254.

[4]) E. Günther, Spanish essential oils. Americ. Perfumer 24 (1929), 294.

Zwei authentische Öle aus der Provinz Cadiz, die von E. Günther[1]) an Ort und Stelle entnommen worden waren, besaßen folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,940 und 0,939, $\alpha_D + 20° 24'$ und $+ 20° 18'$, löslich in 2 und mehr Vol. 70 %igen Alkohols. Ketongehalt 92 und 90 %.

Sechs verschiedene Poleiöle aus Cordoba, Sevilla, Jaén, Malaga, Alhaurin de la Torre und Alhaurin el Grande hat Dorronsoro[2]) untersucht. $d_{17°}$ 0,934 bis 0,948; $\alpha_{D18°} + 16° 12'$ bis

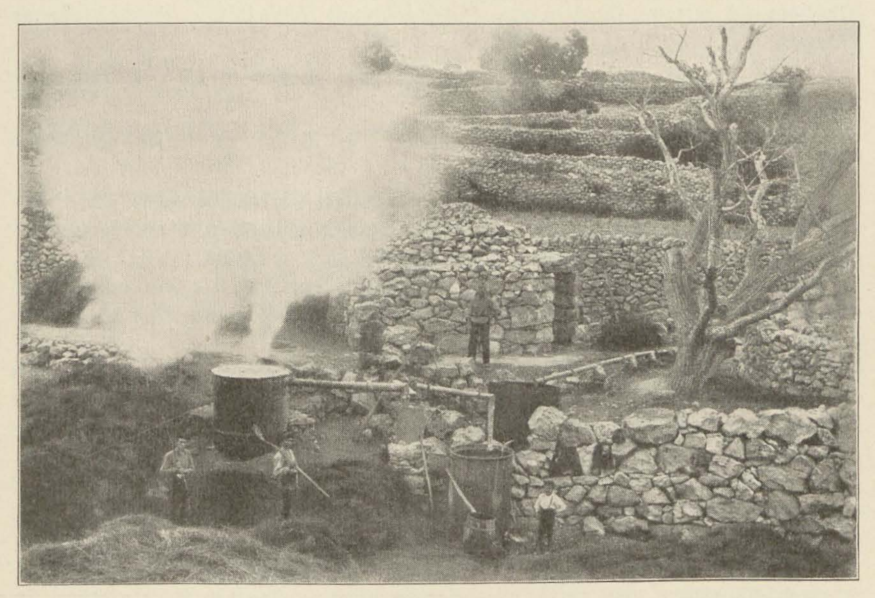


Fig. 46.
Spanische Wander-Destillation, die zur Gewinnung der Öle aus den wildwachsenden Pflanzen dient.[3])

$+ 22° 12'$; $n_{D18°}$ 1,4840 bis 1,4864; vollständig löslich in 90 %igem Alkohol; löslich in 0,8 bis 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols; löslich in 1,2 bis 1,8 Vol. 70 %igen Alkohols; S. Z. 2,02 bis 14,8; E. Z. 7,4 bis 13,2; Menthylacetat 2,61 bis 4,67 %; E. Z. nach Actlg. 32,25 bis 42,0; Gesamtalkohol 9,23 bis 12,08 %, freier Alkohol 7,06 bis 8,95 %; Pulegongehalt (Sulfitmethode) 82 bis 90 %.

---

[1]) E. Günther, Spanish essential oils. Americ. Perfumer 24 (1929), 294.
[2]) Siehe Anm. 2, S. 755.
[3]) Freundlichst zur Verfügung gestellt von Herrn Adrian in Benicarlo.

Ein der Schimmel & Co. A.-G.[1]) aus Sizilien bemustertes Poleiöl, das dort Ende Juni aus frischem, blühendem Kraut mit einer Ausbeute von 0,38 % gewonnen war, verhielt sich ähnlich wie spanische Destillate: $d_{15°}$ 0,9378, α_D + 25° 48', $n_{D20°}$ 1,48306, löslich in 5 Volumen 60 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz trat alsbald Opalescenz ein. Mit 1,8 Volumen 70 %igen Alkohols gab das Öl eine Lösung, die auch beim Verdünnen klar blieb. Der nach der Sulfitmethode bestimmte Pulegongehalt betrug 83 %.

Drei andere, bei Schimmel & Co. untersuchte sizilianische Öle wichen hiervon erheblich ab:

1) $d_{15°}$ 0,9339; α_D + 68° 41'; $n_{D20°}$ 1,48004; löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols mit geringer Opalescenz. Pulegongehalt 75 bis 80 %. Abgeschiedenes Pulegon: $d_{15°}$ 0,9385, α_D + 21° 47', $n_{D20°}$ 1,48578.

2) $d_{15°}$ 0,9325; α_D + 92° 50'; $n_{D20°}$ 1,47564; löslich in 1,9 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; etwa 60 % Pulegon.

3) $d_{15°}$ 0,9289; α_D + 34° 50'; $n_{D20°}$ 1,47779; löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; 57 % Pulegon.

Bei der Destillation der (frischen?) blühenden, wildwachsenden, kalabresischen Pflanze erhielt F. la Face[2]) 1,75 % eines hellgelben, stark riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d 0,931, α + 33°, n 1,4805, V. Z. 7,47, V. Z. nach Actlg. 33,6, löslich in 1,7 Vol. 70 %igen Alkohols. Die Verseifungszahl des hydrierten und acetylierten Öls sprach für die Gegenwart kleiner Mengen eines zweiten Ketons (wahrscheinlich Menthon).

Durch Wasserdampfdestillation des blühenden Krautes der in Italien wild wachsenden *Mentha pulegium* gewann P. Liotta[3]) 0,35 bis 0,5 % eines schmutzigstrohgelben, durchdringend riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8400, $\alpha_{D15°}$ + 26° 30', löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 0,31, Estergehalt (als Menthylacetat berechnet) 0,85 %, Gehalt an Pulegon + Piperiton 62 %[4]).

Drei von P. Rovesti[5]) untersuchte Öle von *Mentha pulegium* L. aus Vallecrosia, Ceriale und Todi (Ligurien) hatten folgende Konstanten:

	Vallecrosia	Ceriale	Todi
Ausbeute	0,321 %	0,3238 %	0,212 %
$d_{15°}$	0,944	0,951	0,947
α_D	+ 22,3°	— 44,71° (?)	+ 18,5°
n_D	1,4836	1,4821	1,4847
löslich in 70 %igem Alkohol	in 2,1 Vol.	1,9 Vol.	2,3 Vol.
V. Z.	28	104,5	35,4
V. Z. nach Actlg.	78,35	233,3	79,5
Freie Alkohole als $C_{10}H_{20}O$	11,45 %	39,71 %	12,8 %
Gesamtalkohole als $C_{10}H_{20}O$	19,42 %	71,29 %	22,94 %

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 79.

[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 64.

[3]) Ebenda 8 (1926), 44.

[4]) Für das Öl von *Mentha pulegium* var. *hirsuta* ist zwar die Anwesenheit von Piperiton bewiesen, der exakte Nachweis dieses Ketons im Öl der Stammart steht noch aus.

[5]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 65.

Das Öl (aus Vallecrosia und Todi) enthielt größere Mengen eines Ketons, wahrscheinlich Pulegon.

Ein tunesisches Öl verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9225, α_D + 39° 23′, $n_{D20°}$ 1,46974, löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols, Pulegongehalt 41 %.

Zusammensetzung. Poleiöl siedet sehr einheitlich. Bis 212° gehen nur etwa 5 % über, die Hauptmenge — etwa 80 % — destilliert zwischen 212 und 216° und besteht vornehmlich aus einem Keton $C_{10}H_{16}O$, das von E. Beckmann und M. Pleissner[1]) den Namen Pulegon erhielt. Eigenschaften und Verbindungen dieser Verbindung sind in Bd. I, auf Seite 560 ff. ausführlich beschrieben.

Weitere Bestandteile des Öls sind von L. Tétry[2]) ermittelt worden. Aus der niedrigst siedenden, mehrfach über Natrium destillierten, stark linksdrehenden Fraktion vom Sdp. 170 bis 173° wurde ein bei 106 bis 109° schmelzendes Bromid, wahrscheinlich ein Gemenge von l-Limonen- und Dipententetrabromid, erhalten. Ein Nitrosochlorid vom Smp. 133° konnte nicht identifiziert werden. Von sauerstoffhaltigen Körpern wurden gefunden: Menthol (etwa 10 % der Pulegonfraktion ausmachend; Menthylphenylurethan, Smp. 111 bis 112°) und Menthon (Semicarbazon, Smp. 184°). Über das von Liotta angegebene Vorkommen von Δ^1-Menthenon-(3) (Piperiton) siehe Anm. 4 auf S. 782.

Die hochsiedenden Anteile enthalten eine tiefblau gefärbte Substanz (Azulen?)[3]).

Produkte von den Eigenschaften der Pfefferminzöle erhält man nach H. Müller[4]), wenn man Poleiöle in Gegenwart von Wasser und Äther in der Kälte mit metallischem Natrium, Kalium oder Calcium behandelt.

Ein von R. Kane[5]) untersuchtes Poleiöl kann kein reines Öl gewesen sein, ebensowenig kann die Fraktion vom Sdp. 183 bis 185°, deren Analysen auf $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ stimmten, aus Pulegon bestanden haben.

Nach einer Angabe von A. Butlerow[6]) wird russisches Poleiöl aus dem Kraut von *Pulegium micranthum* Claus[7]), einer in den Steppen des

---

[1]) Liebigs Annalen **262** (1891), 1.

[2]) Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 186.

[3]) Beobachtung von Schimmel & Co.

[4]) D. R. P. 376474.

[5]) Liebigs Annalen **32** (1839), 286. — Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 160.

[6]) Jahresber. d. Chem. **1854**, 594; Pharmazeut. Zentralbl. **1854**, 359.

[7]) Nach dem Index Kewensis ist *Pulegium micranthum* Claus = *Mentha pulegium* L. L. Briquet (Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien) unterscheidet eine in Südrußland vorkommende Varietät, die er als *Mentha pulegium* L. subspec. *micranthum* (Fisch.) Briq. bezeichnet.

südlichen Rußlands, besonders bei Sarepta und Astrachan wachsenden Pflanze, gewonnen. Es hat das spez. Gewicht 0,934. Bei 202° beginnt es zu destillieren und siedet im wesentlichen bei 227°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$, und es ist daher wahrscheinlich, daß es ebenfalls in der Hauptsache aus Pulegon besteht.

Verfälschung. Das gewöhnlichste Verfälschungsmittel sind Terpentinöl und Fraktionen von der Terpineolherstellung und von Campheröl. An zwei Ölen ist von Schimmel & Co.[1]) ein Zusatz von Eucalyptusöl beobachtet worden, der deshalb sehr gefährlich ist, weil er durch den Geruch nicht erkannt wird, und weil er spez. Gewicht und Löslichkeit nur wenig verändert. Der Pulegongehalt dieser Öle betrug aber nur 25 bis 30 % (statt über 80 %); Cineol, das im reinen Poleiöl vollständig fehlt, wurde durch die Resorcinverbindung abgeschieden.

1155. Öl von Mentha pulegium var. hirsuta.

Herkunft. Die auf Sizilien vorkommende *Mentha pulegium* L. var. *hirsuta* Gussone unterscheidet sich von der Stammart durch die weiße Behaarung des Stengels und der Blätter. Auch die Zusammensetzung des ätherischen Öls ist eine andere als die des gewöhnlichen Poleiöls.

Eigenschaften. Zwei Öle der Varietät *hirsuta* hatten folgende Konstanten[2]): $d_{15°}$ 0,9258 und 0,9203, $\alpha_{D20°}$ + 1,08° und + 10,65°, $n_{D25°}$ 1,4707 und 1,4657, löslich in 1,7 und 1,6 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 0,8, E. Z. 9,5, Estergehalt (als Menthylacetat berechnet) 3,36 %, E. Z. nach Actlg. 27,3, freie Alkohole 5,02 %, Gesamtalkohole 7,67 %, Ketongehalt (als Pulegon berechnet) 47 bis 52 % (bestimmt mit neutralem Natriumsulfit).

Ein Öl aus Messina hatte nach G. Romeo und U. Giuffré[3]) die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9392, $\alpha_{D20°}$ + 26° 5′, $n_{D25°}$ 1,4802, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 0,3, V. Z. 2,8, E. Z. nach Actlg. 36,13, freie Alkohole als Menthol 9,36 %, Gesamtalkohole 10,06 %, V. Z. nach der Hydrierung und Actlg. 238,8, Ketone (Pulegon

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 104.
[2]) Annali di Chim. applic. 13 (1923), 97.
[3]) Ebenda 15 (1925), 368.

und Δ^1-Menthenon-(3); nach Romeo[1]) bestimmt) 66,08 %, andre Ketone 2,52 %.

Zusammensetzung. G. Pellini und V. Morani[2]) haben festgestellt, daß in dem Öl außer einer geringen Menge Pulegon noch mehrere andere Ketone enthalten sind. Morani[3]) setzte die Untersuchung fort und stellte fest, daß in dem Öl etwa 50 bis 55 % Δ^1-Menthenon-(3), und zwar in der linksdrehenden und in der inaktiven Modifikation vorhanden waren. Die Identität des mit Natriumsulfitlösung gewonnenen Ketons mit Δ^1-Menthenon-(3) wurde durch das α- und β-Semicarbazon, Smp. 224 bis 225° und 174 bis 175°, durch das Oxim, Smp. 118 bis 119°, das α- und β-Oxaminoxim, Smp. 171,5 bis 172° und 187 bis 188°, das Oxalat des Oxaminoxims, Smp. 191 bis 192°, und die Benzylidenverbindung (Sdp. 223 bis 227° [12 mm], Smp. 60 bis 61°) nachgewiesen. Ferner stellte Morani zwei bisher noch nicht beschriebene Derivate, das Semicarbazidsemicarbazon (Smp. 217°, unlöslich in Alkohol) und das Hydrazon der Piperiton-3-phenylcarbaminsäure, Smp. 193,5 bis 194°, (durch Kochen des α- und β-Semicarbazons mit Anilin) her.

Das mit Hilfe von Natriumbisulfitlösung aus dem Öl isolierte und dabei stark razemisierte l-Δ^1-Menthenon-(3) ($\alpha_{D15°}$ — 2,15°) wurde durch das Semicarbazon (Smp. 224 bis 225°) und das Oxim (Smp. 116 bis 118°) identifiziert.

1156. Öl von Mentha pulegium var. tomentosa.

Die getrocknete, aus Sizilien stammende Pflanze von *Mentha pulegium* L. var. *tomentosa* gab nach G. Romeo und U. Giuffré[4]) bei der Wasserdampfdestillation 0,9 % eines hellgelben, charakteristisch riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9262, $\alpha_{D20°}$ + 38° 40′, $n_{D20°}$ 1,4733, löslich in 1,25 Vol. 75 %igen Alkohols, S. Z. 1,55. V. Z. 6,8, Ester (als Menthylacetat berechnet) 1,85 %, V. Z. nach Actlg. 42,5, freie Alkohole (als Menthol berechnet) 10,23 %, Gesamtalkohole 11,69 %, Ketone (als Pulegon berechnet) 70,54 %.

---

[1]) Siehe S. 55.

[2]) Annali di Chim. applic. **13** (1923), 97.

[3]) Ebenda **14** (1924), 293. — Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **7** (1925), 65.

[4]) Annali di Chim. applic. **17** (1927), 88.

1157. Pfefferminzöl.

Oleum Menthae Piperitae. — Essence de Menthe Poivrée. — Oil of Peppermint.

ALLGEMEINES.

Herkunft. Die Frage nach der botanischen Abstammung der Pfefferminzpflanze und ihrer Beziehung zu andern *Mentha*-Arten, eine der schwierigsten der systematischen Botanik, ist erst in neuerer Zeit gelöst worden. Im Jahre 1891 bezeichnete F. A. Flückiger[1]) als Pfefferminzpflanze eine Pflanze der Gattung *Mentha,* die in hohem Grade befähigt ist, Menthol zu erzeugen. Man weiß, daß die die Pfefferminzöle Europas und Nordamerikas liefernde Pflanze keine eigentliche Art, sondern ein aus der Kreuzung von *Mentha viridis* mit *M. aquatica* hervorgegangener Bastard ist, den man als *M. piperita* (L. p. p.) Huds. var. *officinalis* Sole bezeichnet.

Eine Untersuchung von J. Bruckner[2]) über den anatomischen Bau von *Mentha piperita* L., *Mentha aquatica* L. und *Mentha spicata* L. hatte ergeben, daß auch in anatomischer Hinsicht *Mentha piperita* zwischen *Mentha aquatica* und *Mentha viridis* steht, was mit der Briquetschen Deutung *(Mentha piperita = Mentha viridis × aquatica)* in Einklang ist. Während aber von Bruckner angenommen worden war, daß *Mentha piperita* einen bestimmten, in der Mitte zwischen den Stammeltern stehenden Bastard darstellt, konnte P. N. Schürhoff[3]) auf Grund seiner zytologischen Untersuchungen dartun, daß zwar ein Bastard zwischen den genannten Arten vorliegt, der aber nicht genau in der Mitte steht. Vielmehr ließ sich eine fortlaufende Reihe von Bastarden aufstellen, die alle Zwischenglieder von *M. viridis* und *M. aquatica* waren.

Für die Praxis ist dies insofern von Bedeutung, als der Geruch der Pfefferminze um so angenehmer und erfrischender ist, je mehr die Pflanze der *Mentha aquatica* im Äußern gleicht. Je mehr sie aber der *Mentha viridis* nahe kommt, um so unangenehmer und um so weniger erfrischend riecht sie. Man wird also zweckmäßig solche Pfefferminze anpflanzen, die reichlich

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreichs. III. Aufl. Berlin 1891, S. 723.

[2]) Angew. Botanik **10** (1928), 87.

[3]) Arch. der Pharm. **267** (1929), 515.

viel Elemente der *Mentha aquatica* enthält. Die zytologischen Untersuchungen zeigten auch, daß *Mentha viridis* und alle Formen von *Mentha piperita* und ferner *Mentha aquatica* die haploide Chromosomenzahl 18 haben, anderseits beträgt die Haploidzahl bei *Mentha canadensis* 27, bei *Mentha arvensis* 36 und *Mentha verticillata* 27. Diese Zahlen bestätigen die Annahme über die Herkunft der *Mentha piperita* von den genannten Stammeltern. Ferner ergab sich, daß *Mentha viridis* ebenfalls ein Bastard, und zwar von *Mentha silvestris* und *Mentha rotundifolia* ist. Darum sieht Schürhoff die Pfefferminze als einen Tripelbastard zwischen *Mentha silvestris* L. × *rotundifolia* L. und *Mentha aquatica* an.

Wegen der zahlreichen Bastardbildungen zwischen den einzelnen *Mentha*-Arten ist die Nomenklatur der verschiedenen Pfefferminzpflanzen äußerst verwickelt und schwer zu entwirren[1]). Eine Übersicht über die Bezeichnungen, die hier auszugsweise wiedergegeben seien, gibt F. J. Bacon[2]). Erst die weitere Ausdehnung der von Schürhoff begonnenen Chromosomenzahl-Forschungen dürfte einen richtigen Einblick in die Verwandtschaftsverhältnisse gewähren und zu einwandfreien, einheitlichen Benennungen führen.

Die verschiedenen Typen der *Mentha piperita* wurden bisher in folgende Gruppen eingeteilt:

Gruppe I (Unterart *piperita* Briquet) entstanden aus *M. aquatica* L. $> \times <$ *M. spicata* L. und aus *M. aquatica* L. $\times <$ *M. spicata* L.

1. *M. piperita* var. *officinalis* Sole. a) *M. piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *pallescens* Camus; b) *M. piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *rubescens* Camus.
2. *M. piperita* Huds. var. *inarimensis* H. Braun.
3. *M. piperita* Huds. var. *Durandoana* Briqu.
4. *M. piperita* Huds. var. *globosiceps* Briqu.

Gruppe II (Unterart *citrata* Briqu.) entstanden aus *Mentha aquatica* L. $\times <$ (?) *M. spicata* L.

1. *Mentha piperita* var. *citrata* Briqu.

---

[1]) Vgl. auch A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 921 ff.

[2]) Conference Bulletin No. 2 by the University of Wisconsin. Nach Americ. Perfumer **18** (1923), 23.

Sole unterschied von der Pfefferminze *M. piperita* (L. ex parte) Huds. (*M. piperita officinalis* Koch) 2 Varietäten:

1. *officinalis* Sole = *M. piperita* Smith = *M. officinalis* Hull = *M. piperita* Boreau = *M. viride-aquatica* F. Schultz = *M. Pimentum* Nees = *M. sylvestris* var. *piperita* Reichb. = *M. glabrata* Vahl.

2. *vulgaris* Sole = *M. piperita* Hull. = *M. piperita* Smith.

Der *Index Kewensis* zählt 17 Arten von verschiedenen Autoren auf, die mit *M. piperita* L. synonym sind. Für *Mentha spicata* und *M. aquatica* werden folgende Synonyme gegeben: *Mentha spicata* L. 1753, *M. viridis* L. 1763, Smith, Sole, Boreau, Wirtgen; *M. sylvestris glabra* Koch; *M. sylvestris* var. *viridis* Coss & Germ.; *M. viridis* var. *macrostemma* Lejeune; *M. viridis* var. *piperita* Opiz; *M. crispata* Schrader; *M. sylvestris* var. *crispata* Koch.

28 mit *Mentha spicata* L. synonyme Arten von verschiedenen Autoren sind in dem *Index Kewensis* enthalten, darunter *Mentha aquatica* L.; *M. aromatica* Opiz; *M. capitata* Gilibert; *M. odorata* Sole.

Mit *Mentha aquatica* L. sind nach dem *Index Kewensis* *Mentha citrata* Ehrh. und 90 andere Arten verschiedener Autoren synonym.

Die in Frankreich vorkommenden Varietäten der Pfefferminze ähneln mehr der *M. spicata,* die englischen Varietäten dagegen mehr der *M. aquatica* L.

Pfefferminzgeschmack haben nach Holmes[1]) folgende *Mentha*-Arten:

1. *Mentha piperita* Hudson, die in den drei botanischen Formen var. *officinalis, vulgaris* und *silvestris,* ferner in zwei Erzeugnissen der Gartenkunst, und zwar als schwarze und grüne (weiße?) Pfefferminze, in Frankreich nach Briquet in den vier botanischen Formen var. *officinalis, Durandona, inarimensis* und *globosiceps* und in den zwei Kulturerzeugnissen *pallescens* und *rubescens* vorkommt[2]).

2. *Mentha arvensis* var. *piperascens* Holmes, die ebenfalls mehrere Unterarten mit ganz verschiedenem Mentholgehalt aufweist. Aus ihr wird das japanische Pfefferminzöl gewonnen.

---

[1]) Perfum. Record 16 (1925), 46.

[2]) Vgl. Perfum. Record 3 (1912), 10, wo sich Abbildungen der Varietäten befinden.

3. *Mentha arvensis* var. *glabrata* Holmes = *Mentha canadensis* L. var. *glabrata* Gray, die das chinesische Pfefferminzöl liefert.

BILDUNG DES ÄTHERISCHEN ÖLS IN DER PFEFFERMINZPFLANZE.

Vielfach werden Unterschiede in den Eigenschaften oder der Zusammensetzung ätherischer Öle durch den Einfluß klimatischer Verhältnisse oder die Beschaffenheit des Bodens erklärt. Versuche hat man auf diesem Gebiet selten angestellt, und es wird wohl fraglich sein, ob die manchmal beobachteten Abweichungen auch immer durch die oben erwähnten Ursachen zu erklären sind. Von Wert ist deshalb eine Veröffentlichung von F. Rabak[1]), die als Beitrag des „Bureau of plant industry" der Vereinigten Staaten unter dem Titel: „Der Einfluß der Kultur und klimatischen Verhältnisse auf die Ausbeute und Beschaffenheit des Pfefferminzöls" erschienen ist.

Rabak baute die Pfefferminzpflanzen unter wechselnden klimatischen Verhältnissen und auf verschiedenen Böden an und destillierte das Material in verschiedenen Entwicklungszuständen, sowohl die ganzen Pflanzen wie auch die einzelnen Teile in trocknem und in frischem Zustand. Die Pflanzen wurden angebaut in Webster (S. Dak.) auf fruchtbarem, dunklem Lehmboden, in Glenn Dale (Md.) auf leichtem, sandigem Boden und in Arlington Farm (Va.) auf schwerem Lehmboden. In bezug auf die Ölausbeute konnte Rabak für das auf den verschiedenen Böden gewachsene Pfefferminzkraut nur sehr geringe Unterschiede feststellen, auch Farbe, Geruch und Geschmack waren sehr ähnlich, optische Drehung und Brechung dagegen sehr verschieden. Die Öle aus Arlington (fruchtbarer Lehmboden) waren spezifisch leichter und etwas leichter löslich in 80 %igem Alkohol als die anderen. Das Arlington-Öl enthält weniger Ester und Gesamtmenthol als das aus Webster, während das Öl aus Glenn Dale am esterreichsten ist.

Hieraus und auch aus den Resultaten der Untersuchungen andrer[2]) leitet Rabak ab, daß leichte sandige oder lehmige Böden für die Bildung von Estern und Menthol im Pfefferminzöl günstiger sind als Böden von schwerer Beschaffenheit. Der Einfluß des Klimas auf das Öl machte sich nicht deutlich bemerkbar.

---

[1]) U. S. Dep. Agric. Bull. No. 454. Washington 1916; Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 39.

[2]) H. J. Henderson, Pharmaceutical Journ. **87** (1911), 175; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 70. — J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. **57** (1896), 103; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 62. — E. Charabot und A. Hébert, Compt. rend. **136** (1903), 160. — G. Mossler, Über den Einfluß verschiedener Kulturbedingungen auf das ätherische Öl von *Mentha piperita*, Pharm. Post **45** (1912), 2.

Um den Einfluß der Erntezeit und der Beschaffenheit des Destillationsmaterials zu studieren, destillierte Rabak die Pflanzen in fruchttragendem, blühendem und unaufgeblühtem Zustand, sowohl frisch wie auch trocken. Sowohl die Öle aus unaufgeblühtem wie aus blühendem Kraut zeigten wechselnde Eigenschaften, die Öle aus fruchttragendem Kraut zeigten eine gleichmäßigere Beschaffenheit. Getrocknetes Kraut (bezogen auf frisches) lieferte etwa 50 % weniger Öl als frisches, so daß das Trocknen vor der Destillation nach Rabak verwerflich ist. (Hierüber siehe weiter unten.) Im allgemeinen scheint die Ölausbeute mit dem Fortschreiten des Reifestadiums abzunehmen. Das ganze Kraut lieferte weniger Öl als die Blätter und Stengelspitzen; die Blätter sind am ölreichsten, die Stengel enthalten fast gar kein Öl. Im Durchschnitt betrug die Ölausbeute aus frischem, nicht aufgeblühtem Kraut 0,134 % und aus trocknem 0,066 %, aus frischem, blühendem Kraut 0,132 %, aus trocknem 0,050 %, aus fruchttragendem, frischem Kraut 0,114 %, aus trocknem 0,046 %.

Aus der ganzen, frischen Pflanze erhielt er bei der Destillation in unaufgeblühtem Zustand 0,116 %, in blühendem Zustand 0,113 % und in fruchttragendem Zustand 0,133 % Öl. Die Blätter von nicht aufgeblühten Pflanzen lieferten frisch destilliert im Durchschnitt 0,203 %, die von blühendem Kraut 0,303 % und die von fruchttragendem Kraut 0,120 % Öl. In frischem Zustand enthielten die Stengelspitzen von nicht aufgeblühtem Kraut durchschnittlich 0,173 %, die von blühendem Kraut 0,233 % und die von fruchttragendem Kraut 0,153 % Öl.

Das Vegetationsstadium, in dem sich die Pflanze befindet, beeinflußt Farbe, Geruch und Geschmack des Öls nur wenig. Öle aus blühendem Kraut sind spezifisch schwerer und zeigen eine niedrigere optische Drehung als solche aus unaufgeblühtem und fruchttragendem Kraut. In bezug auf die Löslichkeit in 80 %igem Alkohol variieren die Öle sehr. Öl aus trocknem Kraut ist im allgemeinen dunkler gefärbt als solches aus frischem Kraut und riecht weniger angenehm. Der Gehalt an Estern nimmt mit dem Fortschreiten des Vegetationsstadiums zu. Häufig enthalten esterreiche Öle wenig freies Menthol und umgekehrt. Öle aus trocknem Kraut sind reicher an freien Säuren und Estern als solche aus frischem Kraut; das Trocknen scheint günstig auf die Esterbildung zu wirken, es scheinen sich aber dabei übelriechende Körper zu bilden, die den oben erwähnten schlechten Geruch der Öle aus trocknem Kraut verursachen. Die Bildung von Menthol und Menthylacetat scheint hauptsächlich in den Stengelspitzen stattzufinden. (Tabellen mit den einzelnen Untersuchungsergebnissen sind im Original oder in dem in Anm. 1, auf S. 789 angegebenen Referat enthalten.)

Rabak hat ferner versucht festzustellen, inwiefern Beschattung von Einfluß ist auf die Bildung des Pfefferminzöls und seine Eigenschaften. Zu diesem Zweck pflanzte er Pfefferminze sowohl auf einem Beet an, auf dem durch Beschattung die Lichtmenge bis auf 50 % herabgesetzt war, wie auch auf einem gleichen Beet, das unbeschattet blieb.

Die Ölausbeute war ungefähr gleich, im allgemeinen zeigten die Öle der beiden Beete nur geringe Unterschiede. Die Öle aus beschatteten Pflanzen enthielten etwas weniger Säure, Menthylacetat, freies Menthol und

Gesamtmenthol als das Öl von den im vollen Tageslicht gezogenen Pflanzen. Es scheint also, daß sowohl die Esterbildung, als auch die Bildung von Menthol durch Beschattung verlangsamt wird [1]).

Schließlich erwähnt Rabak noch den Einfluß des Erfrierens auf die Beschaffenheit des Pfefferminzöls. Das Öl aus erfrorenem Kraut riecht angenehmer und blumiger, vermutlich infolge des hohen Ester- und Mentholgehalts; infolgedessen ist es auch verhältnismäßig leicht löslich, vielleicht enthält es auch weniger Terpene [2]).

Rabaks Angabe über die Ölausbeuten aus trocknem und aus frischem Kraut steht zum Teil im Widerspruch zu den Beobachtungen andrer Forscher und zu den Ergebnissen der Praxis [3]). Es ist darauf hinzuweisen, daß die vergleichenden Untersuchungen über den Rückgang an ätherischem Öl beim Trocknen der Pflanzen sehr schwierig sind, zumal wenn es sich um stark wasserhaltige Vegetabilien handelt. Verluste von 50 % Öl beim Trocknen, wie Rabak sie angibt, dürften ihre Ursache in nicht sachgemäßer Behandlung des Krautes beim Trocknen haben. Als man die Tatsache, daß ein Teil des Öls im frischen Destillationsmaterial leicht zurückbleibt, noch nicht kannte, nahm man sogar an, daß der Ölgehalt beim Trocknen der Pflanzen zunimmt, bis die Irrigkeit dieser Ansicht durch eingehende Destillationsversuche festgestellt wurde. Frisches Destillationsmaterial gibt, wenn es völlig ausdestilliert wird, eine nur wenig größere oder die gleiche Ölausbeute wie dasselbe Ausgangsmaterial, wenn es stark welk destilliert wird, auf frisches Kraut bezogen, vorausgesetzt, daß das Trocknen in sachgemäßer Weise geschehen ist. Aus der Erkenntnis, daß frische Pflanzenteile nur unter Zeit- und Dampfverschwendung

---

[1]) H. J. Henderson erhielt im Gegensatz hierzu aus Pflanzen von sonnigen Orten 0,409 % Öl und aus Pflanzen von feuchten, schattigen Stellen nur 0,1 % Öl. (Siehe S. 789.) — Auch O. J. Ssobolewskaja (Transactions of the scientific chem.-pharm. Inst. Nr. 19, Moskau 1928. S. 194) berichtet über Belichtungsversuche mit Pfefferminze. Bei zweijährigen Pflanzen, die normal belichtet worden waren, hatten die ätherischen Öle einen höheren Mentholgehalt (51 bis 65 % Gesamtmenthol) und einen niedrigeren Menthongehalt (2,8 bis 5,3 %) als die Öle von im Schatten gezogenen Pflanzen (47 bis 53 % Gesamtmenthol und 11,8 % Menthon).

[2]) Eine ähnliche Erscheinung ist auch an dem Öl der Bergamottminze (*Mentha citrata* Ehrh.) beobachtet worden; das aus erfrorenem Kraut gewonnene Produkt enthielt nämlich viel mehr Linalylacetat als normales. (Siehe S. 874.)

[3]) v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation, S. 278 u. 279.

durch mehrmaliges Unterbrechen der Destillation und gleichzeitiges Abtrocknenlassen der Blasenfüllung vollständig ausdestilliert werden können, wird in der Praxis das Pfefferminzkraut[1]) wohl fast überall in stark welkem oder trocknem Zustande der Destillation unterworfen, wobei man mit den geringsten Kosten die günstigste Ausbeute an Öl erzielt.

Außerdem weisen die Öle, je nachdem sie aus frischem oder trocknem Kraut destilliert worden sind, beträchtliche Unterschiede[2]) auf. Bei der Destillation aus frischem Kraut, die längere Zeit erfordert, gelangen leicht verharzende Bestandteile in das Öl, die beim Trocknen des Krauts durch den Sauerstoff der Luft schnell in nicht flüchtige Harze übergeführt werden. So kommt es, daß die aus getrocknetem Kraut destillierten Öle weniger leicht verharzen und besser haltbar[3]) sind, während die aus frischem Kraut destillierten Öle noch einen Verharzungsprozeß durchmachen und an ihrer guten Löslichkeit einbüßen[4]) sowie ein höheres spezifisches Gewicht annehmen.

C. Kleber[5]) hat an amerikanischen Handelsölen beobachtet, daß die Pflanzen zunächst größere Mengen Menthon bilden, das in den späteren Vegetationsstadien teilweise in Menthol umgewandelt wird.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Öle in der Reihenfolge zusammengestellt, wie sie im Jahre 1913 in New York eintrafen. Da bei dem dringenden Bedarf die Öle frisch von der Blase geliefert wurden, so dürfte die Reihenfolge nahezu mit der ihrer Produktion übereinstimmen.

Nr.	Eingegangen	$d_{25°}$	α_D	Gesamtmenthol	Menthon
I	21. August	0,8995	—25° 27′	49,7 %	18,8 %
II	3. September	0,8983	—24° 20′	48,4 %	16,8 %
III	10. „	0,900	—24° 14′	51,7 %	17,98 %
IV	10. „	0,904	—24° 28′	50,2 %	16,98 %
V	10. „	0,902	—24° 30′	50,2 %	17,7 %
VI	10. Oktober	0,905	—23° 18′	53,5 %	14,0 %
VII	10. „	0,901	—26° 12′	56,1 %	13,9 %
VIII	11. „	0,902	—25° 30′	55,8 %	16,7 %
IX	20. „	0,903	—23° 49′	56,4 %	15,2 %

[1]) v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation, S. 461.

[2]) Siehe S. 808.

[3]) v. Rechenberg, *loc. cit.* S. 281.

[4]) Ebenda S. 279. Siehe auch S. 808.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 79.

Während die Drehung die übliche ist und das spezifische Gewicht höchstens insofern etwas abweicht, als die ersten Öle ein wenig leichter als gewöhnlich sind, ist der Mentholgehalt dieser ersten Öle verhältnismäßig niedrig und erreicht z. T. nicht einmal die Pharmakopöegrenze von 50 %. Andrerseits steigt der Menthongehalt hier über den normalen Wert. In den späteren Oktoberlieferungen zeigen die Pfefferminzöle wieder ein völlig normales Bild, abgesehen von einem leicht erhöhten Menthongehalt. Aller Wahrscheinlichkeit nach rührt dieses Verhalten von anormalen Ernteverhältnissen her, welche die Produzenten zwangen, noch unvollkommen entwickeltes Kraut zu destillieren.

B. Rutowski und A. Trawin[1]) haben in zwei Versuchsreihen in der russischen Versuchsstation Ogino ebenfalls festgestellt, daß mit fortschreitender Entwicklung bis zur Blüte der Mentholgehalt zu- und gleichzeitig der Menthongehalt abnimmt.

Was die Reihenfolge der Entstehung der einzelnen Bestandteile anbetrifft, so nehmen Bacon, Jenison und R. E. Kremers[2]) an, daß sich zuerst ein Menthenon bildet, das später durch Reduktion in Menthon und Menthol übergeführt wird.

Über die Menge und Beschaffenheit des in verschiedenen Zeiten in der Pfefferminze enthaltenen Öls hat A. Chiris[3]) eingehende Versuche angestellt. Zu dem Zwecke schnitt man vom 9. Juli bis zum 16. September alle acht Tage auf derselben Parzelle eine bestimmte Menge Kraut und gewann durch Destillation mit Wasserdampf das Öl hieraus.

Das Ergebnis war folgendes: Der Gehalt der Pflanzen an ätherischem Öl nahm bis kurze Zeit vor der Blüte ständig zu, um nach der Entwicklung der Blüte allmählich wieder zu fallen. Was die Eigenschaften der Öle anbelangt, so hatten sie vor der Blütezeit ein niedriges spezifisches Gewicht, starke Linksdrehung und einen geringeren Mentholgehalt. Im Verlaufe der weiteren Entwicklung stieg der Mentholgehalt ziemlich regelmäßig, ebenso die Dichte, während das Drehungsvermögen sank. Nach dem Verblühen ging der Gehalt an freiem und an gebundenem Menthol plötzlich stark in die Höhe. Die beginnende Entwässerung der Pflanze begünstigte anscheinend die Esterbildung, was sich durch eine starke Erhöhung der Drehung und der Dichte bemerkbar machte. Die völlig am Ende ihrer Entwicklung angelangten und

[1]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 124; Chem. Zentralbl. **1929**, II. 3074. Vgl. auch unter Russisches Pfefferminzöl.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **12** (1924), 1075.

[3]) Les Parfums de France **1925**, 151.

von den Zweigen abgefallenen Blätter gaben schließlich mit einer Ausbeute von 0,75 % ein Öl mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9104, α_D — 34° 46′, gebundenes Menthol 8,97 %, Gesamt-Menthol 63,14 %. Auf Grund dieser Versuche empfiehlt Chiris, in der Praxis die Pflanzen kurze Zeit vor der völligen Entwicklung der Blüte zu destillieren. Das zu diesem Zeitpunkt gewonnene Öl zeichnete sich auch durch einen angenehmeren und feineren Geruch vor dem mentholreicheren, später aus der Pflanze gewonnenen Produkt aus.

Chiris betont, daß seine Beobachtungen über das allmähliche Ansteigen des Mentholgehaltes in den zwischen dem 9. Juli und dem 16. September destillierten Ölen mit den Versuchsergebnissen Charabots und Héberts[1]) sowie Rabaks[2]) nicht übereinstimmen. Diese Autoren hatten an *Mentha piperita* var. *officinalis* forma *rubescens* Camus bzw. an der amerikanischen Pfefferminze (Black mint) beobachtet, daß der Mentholgehalt sich während der Blütezeit verminderte, um danach wieder zu steigen.

Der Gehalt an Katalase und Peroxydase der Pfefferminze nimmt nach S. M. Gordon[3]) bis zur Blütezeit zu und fällt dann plötzlich. Da andrerseits Enzymauszüge aus den Blüten weit weniger oxydierend wirken als Enzymauszüge aus grünen Blättern irgendwelcher Jahreszeit, nimmt der Verfasser im Gegensatz zu Charabot an, daß Menthol in den Blättern oxydiert wird und das gebildete Menthon in die Blüten wandert.

Kultur. Der Anbau der Pfefferminze ist bei der Beschreibung des amerikanischen (S. 814) und des japanischen (S. 829) Öls ausführlich besprochen. Es sollen an dieser Stelle einige Arbeiten von allgemeinem Interesse sowie einige Beobachtungen und Erfahrungen aufgeführt werden, die zu weiteren Studien Anregung geben mögen.

Eine Anleitung zur Pfefferminzkultur, die aber mehr für den Anbau der Pflanze als Droge in Betracht kommt, gibt H. Geiger[4]). Dasselbe gilt von einem Aufsatz von L. Willinger[5]), der die Kultur aus Samen und mit Hilfe von Stecklingen und Ausläufern beschreibt.

Zur Feststellung der Ursache der Degeneration der Erfurter Pfefferminze stellte die Botanische Zentralstelle für Nutzpflanzen

[1]) Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 221.

[2]) Siehe S. 789.

[3]) Botanical Gazette **85** (1928), 221. Nach Chem. Zentralbl. **1928**, I. 3005.

[4]) Heil- u. Gewürzpfl. **1** (1917), 102; Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 91.

[5]) Heil- u. Gewürzpfl. **9** (1926), 124.

am Botanischen Garten und Museum in Berlin-Dahlem[1]) Versuche an, auf die hier hingewiesen sei.

Den Ertrag an Öl, den 1 ha in den einzelnen Ländern liefert, hat M. Fölsch[2]) berechnet. Demnach beläuft sich die von 1 ha erzielte Ausbeute an Öl durchnittlich auf 90 kg in Japan, auf 50 bis 65 kg in Nordamerika, auf 50 kg in Italien, auf 30 bis 50 kg in Frankreich und auf 15 bis 25 kg in England.

Nunmehr sind die wichtigen Versuche zu erwähnen, die H. Thoms mit japanischen Pflanzen im botanischen Garten des pharmazeutischen Instituts zu Dahlem ausgeführt[3]) hat, und die dann auch auf Deutsch-Südwest- und Ost-Afrika ausgedehnt worden sind.

Thoms hatte im Frühjahr 1909 von einem Pflanzer in Yamagata-Ken (Japan) ein Kistchen mit Setzlingen von japanischen Pfefferminzpflanzen bekommen. Der Transport mit der sibirischen Bahn dauerte nur etwa 3 Wochen, dennoch traf ein großer Teil der Setzlinge in verfaultem Zustand ein. Im April 1909 wurden die noch brauchbaren Wurzeln in den leichten Lehmboden Dahlems gelegt, und im Laufe des Sommers hatten sie sich teilweise zu bis $^3/_4$ m hohen, blühenden Exemplaren entwickelt. Im August konnte schon ein Destillationsversuch gemacht werden, wobei sich zeigte, daß das Dahlemer Öl mit dem japanischen völlig identisch war.

Die botanische Untersuchung der *Mentha*-Art wurde von Briquet in Genf übernommen, der sie als *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. bestimmte[4]).

Im Sommer 1910 wurden die Destillationsversuche mit einer größeren Menge Material wiederholt; die erste Destillation fand Ende Juli statt, und es wurden 0,087 bis 0,091 % ätherisches Öl aus den frischen Pflanzen gewonnen, was einer Ausbeute von 0,524 bis 0,535 %, berechnet auf das Trockenmaterial, entspricht. Nach den in Japan gemachten Erfahrungen zu urteilen, wäre von der Augusternte, die kurz vor Eintritt der Blüte stattfand, eine größere Ausbeute zu erwarten gewesen. Daß sie im Gegenteil kleiner war (es wurden aus frischem Kraut nur 0,076 % Öl = 0,455 %, auf trocknes Kraut berechnet, erhalten), ist dem Auftreten eines Rostpilzes zuzuschreiben. Dieser Rostpilz, *Puccinia menthae* Pers., ist in jenem Sommer auch anderswo in Deutschland beobachtet worden. Auf die qualitative Zusammensetzung des Öls scheint der Pilz keinen Einfluß ausgeübt zu haben. Daß dies aber doch der Fall sein kann, geht aus einer Privatmitteilung von Dr. Sonder, der sich seit Jahren in Bad Oldesloe mit Pfefferminzkultur beschäftigt, an Professor Thoms hervor.

[1]) Angew. Botanik **4** (1922), 206; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 59.

[2]) Riechstoffindustrie **1926**, Heft Nr. 1/2 und 5/6.

[3]) Arbeiten a. d. pharm. Institut der Universität Berlin **8** (1910), 93; **9** (1911), 47; **10** (1912), 75; **11** (1913), 57. — Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **20** (1910), 424. — Apotheker-Ztg. **26** (1911), 686; **28** (1913), 671.

[4]) Vgl. hierzu E. M. Holmes, Perfum. Record **4** (1913) 32.

Dort waren 4000 seiner Setzlinge von *Puccinia menthae* befallen, so daß die Pflanzen nicht geerntet wurden, weil sie mißfarbig waren und einen der *Mentha crispa* ähnlichen, fast stinkigen Geruch angenommen hatten. Eigentümlicherweise war *Mentha aquatica,* die in der Nähe in großer Menge wuchs, nicht von dem Pilz befallen worden.

Mit den Stecklingen hatte Thoms auch ein von dem obenerwähnten japanischen Pflanzer selbst destilliertes Öl erhalten, dessen Eigenschaften mit denen des deutschen Öls in nachstehender Tabelle angegeben sind:

	Japanisches Öl	Dahlemer Öl (erste und zweite Ernte)
d	0,8998 (21°)	0,8976 (23°)
α_{D21°	— 36,75°	— 31,85°
Erstp.	+ 10 bis + 10,5°	+ 8°
S. Z.	4,42	2,28
E. Z.	22,4	16,2
Estermenthol	6,23 %	4,5 %
Gesamtmenthol	73 %	73,4 bis 73,7 %
Freies Menthol	66,7 %	68,9 bis 69 %

Auch im Sommer 1911 wurde wieder Pfefferminzöl aus den japanischen Pflanzen destilliert; die Ausbeute betrug 0,893 %, auf wasserfreie Droge berechnet. Außerdem waren von den japanischen Pfefferminzpflanzen Stecklinge nach Süddeutschland, Deutsch-Ostafrika und Deutsch-Südwestafrika abgegeben worden. Besonders die letzteren waren ausgezeichnet gediehen. Aus nach Berlin geschicktem trocknem Kraut erhielt Thoms 0,862 % Öl, berechnet auf wasserfreie Droge.

Die nachstehende Tabelle gibt sowohl die Eigenschaften des südafrikanischen Öls, wie die des Dahlemer und eines in Japan destillierten Öls wieder. Auffällig ist der hohe Mentholgehalt des afrikanischen Produktes (84,83 %).

	I Älteres japanisches Öl (in Japan destilliert)	II Öl aus deutsch-südwestafrikanischem Kraut	III Öl aus in Dahlem kultiviertem Kraut (Sommer 1911)
d	0,9043 (18°)	0,9032 (22°)	0,8954 (22°)
α_D	— 36,25° (23°)	— 35° (24°)	— 34,75° (25,5°)
Erstp.	nicht bestimmbar	+ 20 bis 20,5°	+ 14,5°
S. Z.	4,05	2,99	4,01
E. Z.	27,73	4,68	12,744
Estermenthol	7,74 %	1,302 %	3,546 %
Freies Menthol	72,77 %	83,528 %	75,271 %
Gesamtmenthol	80,51 %	84,830 %	78,817 %

Eine spätere Mitteilung besagt, daß Setzlinge, die Ende April 1912 auf einem Lehmboden Dahlems ausgepflanzt waren, sich dort anfangs sehr gut entwickelten; sie litten aber dann unter der Dürre des Frühjahrs 1912 und mußten oft und reichlich künstlich bewässert werden. Der erste Schnitt vor der Blüte erfolgte am 17. Juli 1912. Aus 15,8 kg lufttrocknem Kraut wurden 0,74 % Öl gewonnen. Der zweite Schnitt erfolgte am 10. August: 19,7 kg lufttrocknes Kraut lieferten 123 g = 0,624 % Öl.

Die Konstanten des Öls aus Kraut vom ersten (I) und zweiten (II) Schnitt waren:

I. d_{18° 0,8987, α_{D20° — 35,22°, Erstp. + 13,5°, Estermenthol 3,78 %, freies Menthol 75,20 %, Gesamtmenthol 78,98 %.

II. d_{16° 0,9030, α_D — 35,29°, Erstp. + 14,75°, Estermenthol 3,56 %, freies Menthol 75,65 %, Gesamtmenthol 79,21 %.

Von der Kolonialschule in Witzenhausen wurden dem Dahlemer Institut am 20. August 1912 4,1 kg frisches Kraut der dort aus Dahlemer Setzlingen kultivierten *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. zur Prüfung übersandt. Beim Trocknen verblieben 950 g, die bei der Destillation 8,7 g = 0,92 % ätherisches Öl lieferten von den Eigenschaften: d_{15° 0,9042, α_{D20° — 35,295°, Estermenthol 6,99 %, freies Menthol 74,16 %, Gesamtmenthol 81,25 %, Erstp. + 14,5°.

Endlich berichtet Thoms über eine aus Deutsch-Südwestafrika eingetroffene Sendung der in Okahandja kultivierten japanischen Pfefferminze. Es war eine stengelreiche Ware. Aus 45,3 kg Blättern wurden 555 g = 1,225 %, aus 24,3 kg Stengeln 48,2 g = 0,2 % Öl erhalten. Das Blätteröl wies folgende Daten auf: d_{20° 0,9042, α_{D20° — 35,29°, Estermenthol 2,31 %, freies Menthol 83,01 %, Gesamtmenthol 85,32 %, Erstp. + 20,75°.

Für das aus Stengeln erhaltene Destillat wurden ermittelt: d_{20° 0,9001, α_{D20° — 35,3°, Estermenthol 1,71 %, freies Menthol 82,93 %, Gesamtmenthol 84,64 %, Erstp. + 21°.

Durch Ausfrieren und Abnutschen konnten aus dem afrikanischen Öl 57,5 % Rohmenthol in kristallinischer Form abgeschieden werden.

Von großer Wichtigkeit für einen guten Pflanzenertrag ist die Düngung. Eine Ernte von 20000 kg grünem Kraut entzieht nach Charabot und Hébert[1]) dem Boden pro Hektar 50 kg Stickstoff, 30 kg Phosphorsäure und 160 kg Kali; nach Mazzaron: 64 kg Stickstoff, 40 kg Phosphorsäure und 137 kg Kali; nach anderen: 140 kg Stickstoff, 40 kg Phosphorsäure und 120 kg Kali. Im Durchschnitt also 84 kg Stickstoff, 37 kg Phosphorsäure und 139 kg Kali. Zum Ersatz dieser dem Boden entzogenen Nährstoffe empfiehlt A. Rolet[2]) Chilesalpeter, Ammoniumsulfat, Superphosphat, Thomasschlackenmehl, Kaliumchlorid und Kaliumsulfat. Auf das große Kalibedürfnis der Pfefferminze ist schon früher von F. Pilz[3]) hingewiesen worden. Der Mangel an Kalisalzen

[1]) Bull. Soc. chim. III **27** (1902), 204; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 74. — Compt. rend. **136** (1903), 160; Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 65. — Compt. rend. **136** (1903), 1009, 1678. — Bull. Soc. chim. III. **29** (1903), 612, 698; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 59, 60.

[2]) Parfum. moderne **9** (1916), Suppl. S. 98; Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 37.

[3]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **15** (1912), 575; Bericht Oktober **1912**, 98.

während des Weltkrieges machte sich infolgedessen bei den amerikanischen Pfefferminzfeldern unangenehm bemerkbar[1]). Kali verleiht auch den Pflanzen, wie von A. C. Blackall[2]) beobachtet wurde, eine größere Widerstandskraft gegen die Rostkrankheit. Die Zusammensetzung von geeigneten Düngemittel-Mischungen ist von B. Pater[3]) in Klausenburg sehr eingehend studiert worden, und endlich haben sich E. Autran und L. Fondart[4]) in Frankreich mit der Düngerfrage für Pfefferminze und Lavendel beschäftigt.

Von den Schädlingen, unter denen die Pfefferminze zu leiden hat, ist in erster Linie der Pfefferminzrost (*Puccinia menthae* Pers.) zu nennen. Von ihm werden die Pflanzen besonders dann befallen, wenn sie sich unter ungünstigen äußeren Verhältnissen, wie zu dichter Standort, ungenügende Ernährung, Übermaß von Feuchtigkeit oder Trockenheit usw. befinden[5]).

Bei den Beobachtungen, die W. Himmelbaur[6]) an rostbefallenen Pflanzen machte, handelte es sich um Setzlinge von *Mentha piperita* (L. ex parte) Huds. var. *officinale* Sole, die in einem Versuchsgarten in Prag auf einer langen und schmalen Rabatte gewachsen waren. Der Standort war insofern ungünstig, als er auf der einen Seite nur 1,5 m von einer hohen Mauer entfernt lag und auf der andern Seite von einem Baum beschattet war. Außerdem war die ganze Anlage in der Nähe von bewohnten Gebäuden. Ein andrer Vegetationsversuch fand in Korneuburg statt, wo *Mentha arvensis* f. *piperascens* Mal. (= *canadensis* f. *piperascens* Briq.) gepflanzt war. Die Parzellen lagen zwar vollkommen unbeschattet da, aber in unmittelbarer Nähe einer Gasfabrik. Auch war die Lage im allgemeinen trocken und sehr den Winden ausgesetzt. Anfang August zeigte sich infolge der ungünstigen Lebensbedingungen eine Schwächung der Kulturen. In Prag traten vermutlich Rauchschäden und später Befall von *Puccinia menthae,* in Korneuburg dagegen zuerst der *Puccinia*-Befall und darauf Rauchschäden auf. An der Hand von zahlreichen Abbildungen beschreibt Himmelbaur den Fortschritt der Erkrankung. Gegenüber gesunden *Mentha*-Pflanzen fiel es auf, daß die Blätter durchweg Tröpfchen einer gelben Substanz und viel Kristalle führten. Die Tröpfchen bestanden aus fettem Öl, die Kristalle vermutlich aus dem haupt-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 44.

[2]) Americ. Perfumer **19** (1924/25), 663.

[3]) Pharm. Post; Seifensieder-Ztg. **43** (1916), 365; Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 45; Bericht über das Arzneipflanzenversuchsfeld der landwirtsch. Akad. in Kolozsvár **1917**, Heft 2; Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 93.

[4]) Office régionale au midi **1923**, Nr. 7; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 133.

[5]) Vgl. K. Boshart, Beobachtungen über Pfefferminzrost. Heil- und Gewürzpfl. **9** (1926), 24, wo auch Literatur über die Krankheit angegeben ist.

[6]) Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich **17** (1914), 119.

sächlich in Rutaceen vorhandenen Glucosid Hesperidin. Diese beiden Stoffe kommen normalerweise nicht in so großer Menge bei *Mentha* vor.

Bei den hier beschriebenen Schädigungen wird als Erstes sichtlich die Tätigkeit des Chlorophyllapparates herabgesetzt. Als weiteres sichtbares Zeichen dieser tiefgehenden Störung treten dann im Übermaß Substanzen wie Hesperidin oder fettes Öl auf. Das Hesperidin ist als Schlacke des Stoffwechsels zu betrachten, es wird in ihn nie wieder einbezogen. Auf diese Weise sinkt die Widerstandskraft gegen Rauchschädigung, und gleichzeitig werden alle Abwehrstoffe gegen Pilze betroffen, so daß ein Pilzbefall leicht eintreten kann. Schnell vorübergehender Rauch schadet gesunden Pflanzen nicht.

B. Grof[1]) beschreibt den Pilzbefall der japanischen Pfefferminze wie folgt: Das Aecidium erscheint Ende April am Stengel der 10 bis 12 cm hohen Sprosse und ruft die Bildung von Geschwülsten und Verdickungen am Stengel hervor; dabei vertrocknen die unteren Blätter, während die obersten grün bleiben. Die Uredosporen erscheinen im Juli, die Teleutosporen Ende September. Starker Befall kann zu völliger Mißernte führen und beeinträchtigt auch die Güte des Öls.

Nach G. Korff[2]) befällt der Pfefferminzrost nicht nur die kultivierten *Mentha*-Arten, sondern auch wildwachsende, und ist unter anderem auf *M. arvensis* L., *M. aquatica* L. und *M. viridis* L., sowie auf den Gattungen *Calamintha, Melissa, Melittis, Nepeta* und *Satureja* gefunden worden. Nach den Untersuchungen Cruchets[3]) handelt es sich bei den auf den *Mentha*-Arten auftretenden Rostpilzen um verschiedene, an die betreffende Art angepaßte Formen von *Puccinia menthae,* die nur an Pflanzen gleicher Art die Rostkrankheit hervorrufen.

Als bestes Mittel gegen den Minzenrost empfiehlt B. Pater[4]), die Pflanzen zeitiger zu schneiden und nicht damit zu warten, bis die Blüten erscheinen. Zwar meint man im allgemeinen, daß die Pflanze zur Zeit der Blüte am meisten flüchtiges Öl enthält; man muß aber berücksichtigen, daß die von Rost befallenen Blätter ungefähr wertlos sind. Der Rost verbreitet sich anscheinend vom Boden ausgehend, denn die unteren Blätter zeigen die Krankheit zuerst, und von da aus breitet sie sich nach oben aus.

Zur Bekämpfung sammelt man im Herbst die herabgefallenen Blätter und verbrennt sie. Die befallenen Pflanzenbeete bespritzt man mit 2%iger Kupfersulfatlösung; im Frühjahr wiederholt man diese Bespritzung und mäht die Pfefferminze bereits im Juni, ehe die Uredosporen erscheinen.

---

[1]) Heil- u. Gewürzpfl. **2** (1918), 66.

[2]) Ebenda **2** (1918/19), 265.

[3]) Zentralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. Abt. II. **1906**, 212.

[4]) Die Heilpflanzenversuchsanstalt der landwirtschaftlichen Akademie in Kolozsvár. Heft 1. Kolozsvár 1914.

Den Befall von lettländischer Pfefferminze mit dem zu den Hyphomyceten gehörigen Pilz *Ramularia menthicola* erwähnt E. W. Swirlowsky[1]).

Die als „Menthe basiliquée" oder „Basiliquage" bezeichnete Entartung der Pfefferminzpflanze, die eine erhebliche Qualitätsverschlechterung des Öls zur Folge hat, wird, wie E. Charabot und C. Ebray[2]) sowie M. Molliard[3]) nachgewiesen haben, durch einen tierischen Parasiten (*Eryophyes Menthae* Molliard) hervorgerufen.

Ein anderer tierischer Schädling ist der kürzlich in den Pfefferminzkulturen von Indiana und Michigan entdeckte Pfefferminz-Flohkäfer (mint flea-beetle) *Longitarsus menthafagus* Gentner. Das Ackerbau-Departement in Lansing, Michigan, hat Flugblätter[4]) herausgegeben, in denen der Schädling, sein Lebenszyklus und Methoden zur Bekämpfung durch arsenhaltige Bestäubungsmittel beschrieben werden[5]).

Auch Eulenraupen (cutworms) und Heuschrecken richten zuweilen in den amerikanischen Pfefferminzkulturen Schaden an.

PRODUKTION UND HANDEL.

Japan. Die Pfefferminzölgewinnung hatte ihren Sitz ursprünglich nur in der Gegend von Yonezawa, hat sich jedoch später, wie auf S. 828 näher ausgeführt ist, auch im Bezirk Bingo Bitschiu — beide auf Hondo — und auf der am nördlichsten gelegenen Insel Hokkaido (Jesso) eingebürgert. Die Produktionsbezirke sind auf der zwischen den Seiten 828 und 829 beigefügten Karte, die freundlicher Weise durch die Firma J. Winckler in Hamburg ergänzt und auf den augenblicklichen Stand gebracht ist, zu ersehen.

Was die Statistiken anbelangt, so stimmen die von privater Seite aufgestellten häufig nicht mit den amtlichen Angaben überein, die aber auch, wenn sie zu verschiedenen Zeiten aufgestellt sind, manchmal verschiedene Zahlen bringen.

Der Wert der Pfefferminzölproduktion in Japan, das gegenwärtig die Hälfte der Weltproduktion an Pfefferminzöl aufbringt,

---

[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 33 (1923), 190.

[2]) Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 117.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1905, 3. — Siehe auch Les Parfums de France 4 (1926), 283.

[4]) L. G. Gentner, The mint flea-beetle. Mich. Agr. Expt. Sta. Spec. Bull. 155. 1926.

[5]) Glycart, Journ. Americ. pharm. Assoc. 17 (1928), 1167.

belief sich nach H. H. Zander[1]) in den Jahren 1925 und 1926 auf je 30 Millionen RM.

Nach einer Zusammenstellung, die von der Firma Nagaoka herrührt, zeigten die Ausfuhr, der Ausfuhrwert und der Durchschnittspreis für japanisches Pfefferminzöl und Menthol in den Jahren 1907 bis 1925 folgendes Bild[2]):

		Gesamtmenge:	Gesamtwert:	Durchschnittspreise per Kin:
1907 . . .	M[3])	66800 Kin[4])	337800 Yen[4])	5.06 Yen
	P	91200 „	292700 „	3.21 „
1908 . . .	M	55400 „	264000 „	4.76 „
	P	103900 „	300000 „	2.88 „
1909 . . .	M	102400 „	490500 „	4.79 „
	P	151800 „	466600 „	3.08 „
1910 . . .	M	116900 „	648800 „	5.55 „
	P	146200 „	464500 „	3.18 „
1911 . . .	M	113600 „	963200 „	8.48 „
	P	172400 „	625600 „	3.63 „
1912 . . .	M	133200 „	1589700 „	11.94 „
	P	184900 „	699300 „	3.78 „
1913 . . .	M	232900 „	2102800 „	12.33 „
	P	282100 „	1017700 „	3.61 „
1914 . . .	M	269300 „	1816100 „	6.75 „
	P	277700 „	808800 „	2.91 „
1915 . . .	M	325500 „	1805100 „	5.54 „
	P	341200 „	697400 „	2.05 „
1916 . . .	M	386500 „	2410600 „	6.23 „
	P	360700 „	844500 „	2.34 „
1917 . . .	M	251200 „	1594300 „	6.35 „
	P	259700 „	593600 „	2.31 „
1918 . . .	M	237500 „	1554000 „	6.45 „
	P	214700 „	539700 „	2.50 „
1919 . . .	M	239900 „	2547000 „	10.60 „
	P	409200 „	1307000 „	3.20 „
1920 . . .	M	363400 „	5417000 „	14.90 „
	P	321300 „	1848000 „	5.76 „
1921 . . .	M	229900 „	2172500 „	9.43 „
	P	245400 „	558400 „	2.27 „
1922 . . .	M	246800 „	3323000 „	13.47 „
	P	239300 „	758800 „	3.16 „
1923 . . .	M	171700 „	3454000 „	20.00 „
	P	238100 „	977000 „	4.10 „
1924 . . .	M	265700 „	7555000 „	28.40 „
	P	303400 „	2399000 „	7.90 „
1925 . . .	M	405100 „	12153000 „	30.00 „
	P	514300 „	5143000 „	10.00 „

[1]) Chem. Industrie **51** (1928), 344.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 90.
[3]) M = Menthol, P = Pfefferminzöl, teilweise von Menthol befreit, s. S. 836.
[4]) 1 Kin = 601 g. 1 Yen = 2.09 RM.

Über die Ausfuhr von Pfefferminzöl und Menthol aus Japan gibt die amtliche Statistik[1]) folgende Zahlen:

Ausfuhr von Pfefferminzöl:

Jahr	kg	1000 RM.	Jahr	kg	1000 RM.
1911 . . .	105000	1310	1924 . . .	179000	4190
1913 . . .	172000	2140	1925 . . .	319000	9130
1920 . . .	190000	3810	1926 . . .	290000	8760
1921 . . .	148000	1140	1927 . . .	249000	4630

Ausfuhr von Menthol:

Jahr	kg	1000 RM.	Jahr	kg	1000 RM.
1911 . . .	68000	2020	1924 . . .	163000	13500
1913 . . .	140000	6030	1925 . . .	254000	21460
1920 . . .	224000	11530	1926 . . .	320000	19900
1922 . . .	149000	6680	1927 . . .	286000	9800

Außerdem führte Japan in der letzten Zeit noch jährlich etwa 200000 Dutzend Mentholstifte im Werte von 0,5 Millionen RM. aus, gegenüber etwa 80000 Dutzend im Werte von 0,2 Millionen RM. während der letzten Vorkriegsjahre.

Über die Verteilung der Ausfuhr unterrichtet folgende Statistik.

Pfefferminzöl-Ausfuhr aus Japan[2]):

	1925		1926	
	Menge in 1000 Pik.	Wert in 1000 Yen	Menge in 1000 Pik.[3])	Wert in 1000 Yen
Insgesamt	5,3	5309	4,8	4425
davon gingen nach				
Großbritannien	2,2	2059	1,4	1339
Frankreich	1,5	1610	1,7	1605
Deutschland	1,1	1113	0,9	850
Ver. St. von Nordamerika	0,06	75	0,08	81

Menthol-Ausfuhr aus Japan:

	1925		1926	
	Menge in 1000 Pik.	Wert in 1000 Yen	Menge in 1000 Pik.	Wert in 1000 Yen
Insgesamt	4,2	12478	5,3	10049
davon gingen nach				
Großbritannien	0,5	1503	0,4	806
Frankreich	0,4	1191	0,6	1299
Deutschland	0,2	676	0,3	431
Ver. St. von Nordamerika	2,3	6967	3,2	6134

[1]) Nach Zander, *loc. cit.*
[2]) Chem. Industrie **50** (1927), 1036.
[3]) 1 Pikul = 60,453 kg.

Ausfuhr von Mentholstiften:

	1925		1926	
	Menge in 1000 Dtzd.	Wert in 1000 Yen	Menge in 1000 Dtzd.	Wert in 1000 Yen
Insgesamt	203,7	299	176,7	217
davon gingen nach				
China	52	74	66	79
Niederl.-Indien	104,5	151	74	90

Nordamerika. Im vorigen Jahrhundert wurde die Hauptmenge des amerikanischen Pfefferminzöls in Wayne County im Staate New York gewonnen. Damals zog man dortiges Öl dem „Western oil" aus Michigan vor, jetzt aber ist der Pfefferminzanbau daselbst gänzlich aufgegeben worden, und die Pfefferminzölindustrie hat im Staat New York praktisch zu existieren aufgehört. Gegenwärtig sind die wichtigsten Produktionsgebiete Indiana und Michigan; daneben tritt Oregon immer mehr in den Vordergrund. Indiana lieferte 1926 235000 kg Öl, d. h. über zwei Drittel der amerikanischen Gesamtproduktion, Michigan 75000 kg, Oregon und Washington schätzungsweise 30000 kg Öl.

Nach Angaben des „Department of Agriculture" betrug die amerikanische Jahresproduktion an Pfefferminzöl 1924 140000 bis 160000 kg, 1925 160000 kg, 1926 340000 kg. 1927 rechnete man mit 350000 bis 400000 kg Öl. Die Ernte der Jahre 1926 bis 1928 betrug nach privater Schätzung[1]) rund 1135000 kg Öl. Demnach wären, wenn man für 1927 375000 kg annimmt, im Jahre 1928 420000 kg Öl erzeugt worden.

Über die Größe der Anbauflächen und die Höhe der Erträge in Indiana und Michigan in den Jahren 1925 und 1926 liegen ausführliche amtliche Mitteilungen vor. Nach den Feststellungen des U. S. Department of Agriculture und der Purdue University Agricultural Experiment Station in Lafayette, Ind.[2]) ist in Indiana und Michigan im Jahre 1926 der Ertrag von insgesamt 51400 acres zur Verarbeitung gekommen, während 1925 am Stichtage (1. August) nur 25390 acres zur Verfügung standen. Die Neuanpflanzungen übertrafen zwar die des Vorjahrs nur um 2 %, aber für die Destillation kamen diesmal 90 % des bebauten Landes in Frage, während 1925 über die Hälfte der Kulturen (hauptsächlich infolge

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1930**, 62.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 79.

Ungunst des Wetters) die Ernte nicht erlebte. Das wirklich abgeerntete Land übertraf das vorjährige um 102½ %.

Hierzu wird die folgende Tabelle veröffentlicht:

Pfefferminz-Areal (in acres[1])) in Indiana und Michigan:

Distrikt und Staat	1925			1926		
	Bepflanzt	Geerntet:		Bepflanzt	Zur Ernte verfügbar:	
		alt	neu		alt	neu
East Indiana . . .	5400	2480	1070	5800	3000	1800
Central Indiana . .	18400	3250	1750	17100	7050	7650
West Indiana . .	23400	10080	1860	24100	12800	8800
Indiana insgesamt:	47200	15810	4680	47000	22850	18250
Michigan	10700	200	4800	11800	600	9700
Zusammen:	57900	16010	9480	58800	23450	27950

Von diesen Zahlen weichen neuere, ebenfalls offizielle, etwas ab: Indiana erntete 1926 den Ertrag von 39300 acres und gewann daraus 518000 lbs. Öl. Die durchschnittliche Ölausbeute betrug 13,2 lbs. per acre, ein Zehntel weniger als 1925. Im Vorjahre produzierte Indiana 273000 lbs. von 20400 acres. Die Pfefferminzkulturen in Michigan wurden auf 10300 acres geschätzt und lieferten 165000 lbs. gegen 56000 lbs. 1925. Die Ausbeute betrug 16 lbs. per acre gegen 11,2 im Vorjahre. Über Washington und Oregon schwanken die Angaben, man glaubte aber, die Kulturen auf 2500 acres schätzen zu sollen, während der Ertrag an Öl sich nach verschiedenen Quellen zwischen 42000 und 75000 lbs. bewegte. Die offizielle Ziffer ist 70000 lbs., auf die man zukommt, weil aus einigen Distrikten eine geradezu phänomenal hohe Ausbeute gemeldet wird. Eine solche wird von L. Nichols[2]) für Oregon und Washington angegeben, wo gutgedüngte Felder 90 lbs. Öl pro acre gebracht haben.

Der Verbrauch an Pfefferminzöl im Lande selbst wird auf 400000 lbs. jährlich geschätzt.

Ein großer Teil des amerikanischen Öls wird ausgeführt, es besteht aber auch eine zeitweise nicht unbedeutende Einfuhr, hauptsächlich von japanischem Öl, die man dadurch zu er-

[1]) 1 acre = 40,47 Ar.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 98 (1926), 85; Bericht von Schimmel & Co. 1927, 81.

schweren sucht, daß man es durch die amtlich vorgeschriebene Bezeichnung „Cornmint oil“ vom amerikanischen „Peppermint oil“ unterscheidet[1]).

Über die amerikanische Einfuhr und Ausfuhr gibt das „Department of Commerce“[2]) folgende Statistik:

	Einfuhr			Ausfuhr		
	lbs.	Wert $	Wert pro lb. $	lbs.	Wert $	Wert pro lb. $
1910 bis 1914 (durchschnittlich)	5478	16740	3.06	128408	340022	2.65
1918	39687	46768	1.18	59606	202856	3.40
1919	200420	302186	1.51	97880	654282	6.68
1920	62426	110703	1.77	61847	457395	7.40
1921	10554	19944	1.82	104908	264714	2.52
1922	3169	5276	1.66	128606	298743	2.32
1923	1395	3847	2.76	123212	366273	2.97
1924	376	3130	8.32	176820	846523	4.79
1925	25123	155682	6.20	68038	775703	11.40
1926 (1 Halbjahr)	14830	157794	10.64	11741	157067	13.38

In den Jahren 1911 bis 1927 wurden aus den Vereinigten Staaten folgende Mengen ausgeführt[3]):

	kg	RM.		kg	RM.
1911/12	70600	1775000	1924	80200	3555000
1913/14	53400	1668000	1925	30900	3258000
1920	28100	1921000	1926	30800	2397000
1922	58300	1255000	1927	96600	3501000

Hiervon gelangten 1926 u. a. 5100 kg Öl nach Deutschland, 12200 kg Öl nach Großbritannien, 6300 nach Canada und 2000 kg nach Australien.

England. Statistische Aufzeichnungen über die Ölernte existieren nicht. Über die Hauptorte der Destillation, Größe der Anbauflächen und Schätzung der Erträge siehe S. 843.

Frankreich. Auch hier gibt es keine amtlichen Zahlen über Anbau, Einfuhr und Ausfuhr. Die Kulturen im eigenen Lande reichen nicht hin, den Bedarf Frankreichs an Pfefferminzöl zu decken.

Italien. Die Verbreitung des Pfefferminzanbaues und die Mengen des dort gewonnenen Öls sind aus den Ausführungen auf S. 850 zu ersehen.

---

[1]) Siehe auch Anm. 3 auf S. 820.

[2]) Oil, Paint and Drug Reporter **110** (1926), Nr. 16, S. 52.

[3]) Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 562.

Über die Aus- und Einfuhr gibt die Außenhandelsstatistik[1]) Auskunft.

Jahr	Ausfuhr: kg netto	Ausfuhr: 1000 RM.	Einfuhr: kg	Einfuhr: 1000 RM.
1911	8403	282	5599	190
1913	22295	875	5602	222
1920	17029	705	18797	778
1924	13793	463	1241	31
1925	26436	1489	5079	187
1926	28197	1700	7088	224

Nach einer andern Quelle[2]) wurden 1927 27600 kg und 1928 39863 kg Pfefferminzöl ausgeführt. Hiervon gingen 1928 15872 kg nach Frankreich, 10705 kg nach Deutschland und 9374 kg nach England. Die Einfuhr von Pfefferminzöl nach Italien betrug 1927 2091 kg und 1928 396 kg[3]).

Rußland. Nach Mitteilungen von H. Strauß[4]) sind in der Ukraine (in der Gegend von Poltawa, Priluky, Schurawka), in Olgina (? Ogino) bei Moskau und in den Gouvernements Kasan, Tula und im Nordkaukasus größere Versuchskulturen von Pfefferminze angelegt worden, von denen hauptsächlich die Anpflanzungen im Nordkaukasus ein vorzügliches Öl mit 53 bis 55 % Gesamtmenthol und nur 9 % Menthon liefern. Es befinden sich in dieser Gegend zur Zeit etwa 600 ha Land unter Pfefferminzkultur, und man hofft, dort 12000 bis 15000 kg Öl zu gewinnen. Die Plantagen und die Destillieranlagen sollen einer polnisch-russischen Aktiengesellschaft gehören, die unter staatlicher Aufsicht steht. Von erheblich größerer Bedeutung sind die rund 5000 ha umfassenden Kulturen in den erwähnten Distrikten der Ukraine. Der Ölertrag stellt sich normalerweise auf 20 bis 25 kg Öl pro ha; man rechnet für 1930 allein in der Ukraine mit einer Produktion von 110000 bis 120000 kg Rohöl.

Deutschland. In Deutschland hat man neuerdings in der Gegend von Magdeburg auf etwa 50 ha Land Kulturen angelegt, die jährlich etwa 1000 kg Rohöl ergeben. Ferner haben die Leo-Werke, A.-G., Dresden, vor einigen Jahren in Württemberg auf dem Moorboden des Langenauer Neurieds größere Anbau-

[1]) Zander, Chem. Industrie **50** (1927), 1344.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **11** (1929), 63.
[3]) Chemist and Druggist **111** (1929), 302.
[4]) Chem.-Techn. Zeitschr. **4** (1930), 97.

versuche vornehmen lassen, deren Produktionsergebnis noch nicht feststeht. Das dort bis jetzt in Mengen von einigen 100 kg gewonnene Rohöl zeichnete sich durch einen hohen Mentholgehalt (64,8 %; hiervon 5,8 % Estermenthol), normalen Menthongehalt (14,6 %) und einen dem Mitchamöl ähnlichen Geruch und Geschmack aus[1]).

China. Über die Größe der Produktion von Pfefferminzöl im gesamten China ist nichts bekannt. Nach Schätzungen werden in der Provinz Kiangsi etwa 5000 kg jährlich gewonnen[2]).

Nach H. Strauß wird die Menge des voraussichtlich 1930 produzierten Pfefferminzöls in den einzelnen Ländern, dessen Gesamtwert rund 50 Millionen RM. beträgt, wie folgt geschätzt:

Land	Menge		
Japan	650000	kg	Rohöl
Vereinigte Staaten	400000	„	„
Italien	60000	„	„
Frankreich	1500	„	„
England	4000	„	„
Rumänien	15000	„	„
Sowjetrußland	130000	„	„
Deutschland	1500	„	„
China	5000	„	„
Ungarn, Polen, Holland, Australien, Chile u. a.	5000	„	„
Insgesamt	1272000	kg	Rohöl

Eigenschaften. Wie bereits erwähnt, sind die Pfefferminzöl liefernden Pflanzen der verschiedenen Weltteile nicht eine einzige botanische Art, Varietät oder Form; es ist daher erklärlich, daß die einzelnen Pfefferminzölsorten in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung große Abweichungen zeigen. Für die praktische Verwendung sind Geruch und Geschmack maßgebend, Eigenschaften, an denen geübte Kenner imstande sind, die hauptsächlichsten Handelssorten voneinander zu unterscheiden, was wegen der großen Preisdifferenzen von Wichtigkeit ist. Leider ist durch die chemische und physikalische Untersuchung der Ursprung eines Öls nicht immer sicher zu erkennen, unmöglich ist es sogar meist, wenn Gemische verschiedener Öle vorliegen.

Pfefferminzöl ist farblos, gelblich oder grüngelb gefärbt, von angenehmem, erfrischendem Geruch und kühlendem, lange

---

[1]) Strauß, *loc. cit.*

[2]) Chemist and Druggist **111** (1929), 302.

anhaltendem Geschmack. Es ist ziemlich dünnflüssig und wird mit zunehmendem Alter dunkler und dicker.

ÖL AUS TROCKNEM UND AUS FRISCHEM KRAUT. Beträchtliche Unterschiede weisen die Öle auf, je nachdem sie aus frischem oder aus trocknem Kraut (was in der Regel geschieht) destilliert worden sind. Die Destillation aus frischem Kraut hat zunächst den Nachteil, daß sie viel länger dauert als wenn man trocknes oder abgewelktes Kraut anwendet. Ferner gelangen dabei leicht verharzende Bestandteile in das Öl, die beim vorherigen Trocknen des Krautes durch den Sauerstoff der Luft schnell in nichtflüchtige Harze übergeführt und dadurch unschädlich gemacht werden. Denselben Verharzungsprozeß machen auch die fertigen Öle durch, wenn sie aus frischem Kraut destilliert waren, dabei steigt das spezifische Gewicht, und die Löslichkeit in 70 %igem Alkohol vermindert sich oder wird aufgehoben, wie dies aus Versuchen, die Schimmel & Co.[1]) in Barrême (Südfrankreich) gemacht haben, hervorgeht.

Zwei aus frischem Kraut destillierte Öle wurden einige Wochen nach der Destillation untersucht und verhielten sich zunächst folgendermaßen:

1. $d_{15°}$ 0,9184; α_D — 10° 44′; Estermenthol 12,0 %; Gesamtmenthol 50,2 %
2. $d_{15°}$ 0,9273; α_D — 10° 56′; „ 14,8 %; „ 54,7 %.

Als die spezifischen Gewichte nach 14 Tagen nochmals bestimmt wurden, konnte eine erhebliche Zunahme der Dichte festgestellt werden. Zwei folgende Beobachtungen nach je 14 Tagen zeigten dann eine weitere Zunahme, so daß sich nachstehendes Bild ergab:

		ursprünglich	nach 14 Tagen	nach 4 Wochen	nach 6 Wochen
Öl 1.	$d_{15°}$	0,9184	0,9191	0,9224	0,9292
„ 2.	$d_{15°}$	0,9273	0,9291	0,9322	0,9380.

In einer sehr ausführlichen Arbeit von F. Rabak[2]) über den Einfluß der Kultur und der klimatischen Verhältnisse auf die Beschaffenheit des Pfefferminzöls werden auch die Öle aus frischem und trocknem Kraut behandelt. Siehe hierüber S. 790.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 77.

[2]) U. S. Dept. Agricult. Bull. No. 454. Washington 1916; Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 39.

Derselbe Autor erwähnt auch den Einfluß des Erfrierens auf die Beschaffenheit des Pfefferminzöls.

Eine ähnliche Untersuchung ist später von E. W. Swirlowsky bei lettländischer Pfefferminze (siehe S. 858) ausgeführt worden.

MENTHOLAUSSCHEIDUNG IN DER KÄLTE. Das normale japanische Öl ist so reich an Menthol, daß es selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, mit Öl getränkte Kristallmasse bildet. Gerade bei den feinsten Ölen zeigen sich aber oft erst bei sehr langem Verweilen im Kältegemisch kristallinische Ausscheidungen, woraus hervorgeht, daß die Menge an kristallisierbarem Menthol nicht für die Güte eines Pfefferminzöls maßgebend ist.

FARBREAKTIONEN. Pfefferminzöl gibt verschiedene Farbreaktionen, von denen die durch Säuren hervorgerufene die schönste und auffallendste ist. Mischt man im Reagensrohr 5 Tropfen Pfefferminzöl mit 1 ccm Eisessig, so tritt nach Verlauf von einigen Stunden eine blaue Färbung ein, die allmählich an Intensität zunimmt und nach etwa 24 Stunden ihr Maximum erreicht; alsdann zeigt die Mischung bei gewissen Ölen im durchfallenden Licht ein tiefes Dunkelblau, während sie im auffallenden Licht prachtvoll kupferfarbig fluoresciert. Bei englischem Öl sind diese Erscheinungen weniger intensiv, oft tritt nur eine hellblaue Färbung mit schwach rötlicher Fluorescenz auf. Japanisches Öl[1]) gibt diese Reaktion nicht, denn die Mischung bleibt farblos.

Gelindes Erwärmen beschleunigt das Eintreten der Färbung sehr. Man erhält dann aber kein so reines Blau, sondern eine mehr violette Nüance. Zum Gelingen der Reaktion ist der Zutritt der Luft notwendig. Schließt man sie vollständig ab, so ist selbst nach mehreren Tagen keine Färbung wahrzunehmen. Der Vorgang ist deshalb als eine Oxydationserscheinung anzusehen. Sehr schnell wird die Reaktion hervorgerufen, wenn man 2 ccm Öl mit 1 ccm Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure mischt. Hierbei nimmt auch das japanische Öl eine geringe violette Färbung an.

---

[1]) F. A. Flückiger, Pharmaceutical Journ. III. 1 (1871), 682 und III. 2 (1871), 321.

Die Ursache dieser Farbreaktion ist nach E. Polenske[1]) in einem stickstofffreien, flüchtigen, das Öl begleitenden Körper zu suchen. Die Farben, die dieser mit Säuren bildet, zeigen ein charakteristisches spektroskopisches Verhalten. Der Körper selbst wird durch Licht zersetzt, denn ein Öl, das längere Zeit der Wirkung des Sonnenlichts ausgesetzt war, gibt die Färbung nicht mehr.

Eine andre Farberscheinung wird hervorgerufen, wenn man eine Lösung von 1 ccm Öl in 5 ccm Alkohol mit 0,5 g Zucker und 1 ccm Salzsäure erwärmt. Das Gemisch nimmt hierbei eine tiefblaue, violette oder blaugrüne Färbung[2]) an.

Eine rote oder hellbraune Farbe wird erzielt, wenn man zu Pfefferminzöl etwas Chloralhydrat und Salzsäure zusetzt[3]).

Zwei weitere Farbreaktionen werden von Utz[4]) angegeben: Ein Gemisch von 1 g Pfefferminzöl mit 5 ccm absolutem Alkohol, einigen Tropfen Furfurol und einigen ccm Salzsäure (d 1,19) färbte sich beim Erwärmen dunkelblaugrün. Wurde in dem Gemisch der absolute Alkohol durch Eisessig ersetzt, so trat bereits in der Kälte eine schöne Rotfärbung auf, die noch intensiver beim Erwärmen wurde.

1 ccm Pfefferminzöl und 5 ccm absoluter Alkohol und Zinnchlorürlösung gaben in der Kälte keine Änderung der Farbe. Wurde das Gemisch jedoch erwärmt, so trat bald eine schöne Rotfärbung auf. Die gleiche Erscheinung wurde beobachtet, wenn man den absoluten Alkohol in dem Gemische durch Eisessig ersetzte.

Obwohl sich die einzelnen Pfefferminzöle bei diesen und andern Farbreaktionen[5]) verschieden verhalten, so reichen die dabei erhaltenen Farbtöne doch nicht aus, um mit ihrer Hilfe die einzelnen Sorten unterscheiden zu können. Ein englisches Fachblatt[6]) glaubt, daß die Färbungen, wie auch angenommen worden ist, mit dem Gehalt an Estern nicht in Zusammenhang stehen. Im allgemeinen muß man sagen, daß die Ursache des

---

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt. Berlin. **6** (1890), 522. — Pharm. Ztg. **35** (1890), 547.

[2]) A. Ihl, Chem.-Ztg. **13** (1889), 264.

[3]) C. Jehn, Arch. der Pharm. **203** (1873), 29 und **205** (1874), 326.

[4]) Deutsche Parf.-Ztg. **6** (1920), 208.

[5]) Über die mit Citronensäure und Paraformaldehyd entstehende Färbung siehe S. 837.

[6]) Perfum. Record **4** (1913), 33.

Entstehens dieser Farberscheinungen ebensowenig bekannt ist, wie die Zusammensetzung der Verbindungen, durch die sie hervorgerufen werden.

Zusammensetzung. Als charakteristischer Bestandteil der Pfefferminzöle ist das sich in allen Sorten vorfindende l-Menthol anzusehen. Durch seine Kristallisationsfähigkeit machte es sich schon frühzeitig[1]) bemerkbar und ist auch wiederholt von älteren und neueren Chemikern untersucht worden. Eigenschaften und chemische Verbindungen dieses interessanten Körpers sind im I. Bd., S. 468, eingehend beschrieben. Das Menthol kommt im Pfefferminzöl zum größten Teil frei, zum kleineren Teil in Form seiner Essigsäure- und Valeriansäureester vor.

Neben dem kristallisierten Menthol kommen in dem Öl auch dessen Isomere vor, und zwar wahrscheinlich solche, die für die Qualität des Öls von bestimmendem Einfluß sind. Von den zahlreichen theoretisch möglichen, isomeren Mentholen ist bisher nur ein einziges, und zwar das d-Neomenthol[2]), aus japanischem Öl isoliert worden. Ein weiterer, allen Pfefferminzölen gemeinsamer Bestandteil ist das Menthon, das zuerst G. H. Beckett und A. Wright[3]) in Händen gehabt zu haben scheinen.

Die neueren chemischen Untersuchungen beziehen sich immer nur auf je ein Öl ganz bestimmter Herkunft. Da die verschiedene Beschaffenheit der einzelnen Ölsorten zweifelsohne auf einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung beruht, so können die bei einem Öl gefundenen Resultate nicht ohne weiteres auf ein andres übertragen werden. Aus diesem Grunde muß auch die chemische Zusammensetzung bei der Beschreibung der einzelnen Ölsorten besprochen werden.

Prüfung. Bei der Prüfung des Pfefferminzöls sind zunächst die physikalischen Konstanten zu bestimmen, wobei besonders auf die Löslichkeit zu achten ist. Wichtig ist auch die Feststellung des Gehalts an freiem und verestertem Menthol, die zuerst von F. B. Power und C. Kleber[4]) vorgeschlagen und in Bd. I auf S. 724 beschrieben ist.

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 211.

[2]) Siehe S. 838.

[3]) Journ. chem. Soc. 1876, I. 1. Jahresber. d. Chem. 1876, 397.

[4]) Pharm. Rundsch. (New York) 12 (1894), 162.

Nach der U. S. Pharmacopoeia VIII. wurden bei Pfefferminzöl das veresterte und gesamte Menthol gleichzeitig bestimmt, indem 10 ccm Öl zunächst quantitativ verseift und sodann nach mehrmaligem Waschen mit Wasser acetyliert wurden. G. Heikel[1]) macht darauf aufmerksam, daß auf diese Weise unter Umständen viel Menthol verloren gehen kann und infolgedessen der Mentholgehalt des Öls zu niedrig gefunden wird, da durch die Verseifung die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Ölkomponenten zueinander eine Veränderung erfahren und beim Auswaschen des verseiften Öls Menthol in das Waschwasser übergeht, was Heikel direkt experimentell feststellen konnte. So wurden bei einem Öl, das 51,6 % Gesamtmenthol enthielt, bei Befolgung der Pharmakopöevorschrift nur 19,6 % gefunden. Zur Vermeidung derartiger Irrtümer empfiehlt Heikel, das unverseifte Öl zu acetylieren und den Estergehalt des Öls gesondert zu ermitteln.

Bei der Acetylierung ist darauf zu achten, daß eine sorgfältige Kühlung der Dämpfe stattfindet, weil sonst Ester entweicht und der Bestimmung verloren geht[2]).

Man kann die Menge des im Öl enthaltenen Menthons nach dem Verfahren von Power und Kleber (s. Bd. I, S. 751), das auf der Reduktion des Menthons und der Bestimmung des erhaltenen Menthols beruht, feststellen. Einfacher und schneller kommt man aber mit der verbesserten Hydroxylaminmethode zum Ziel, die im II. Band auf S. 351 bei Ceylon-Citronellöl beschrieben ist.

Ebenso wie bei Citronellöl werden auch von Pfefferminzöl 2 g in Arbeit genommen. Das Öl ist vorher unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator zu neutralisieren. Die Bestimmung wird bei Zimmertemperatur vorgenommen, ein Abkühlen ist nicht erforderlich. Von Zeit zu Zeit titriert man nach, bis die Reaktion vollkommen beendet ist, was etwa 6 Stunden in Anspruch nimmt.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\% = \frac{a \cdot 7{,}7}{s}.$$

a = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge.
s = Ölmenge in Grammen.

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. 80 (1908), 373.

[2]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 401; Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 39.

Als Verfälschungsmittel von Pfefferminzölen sind folgende beobachtet worden: Glycerinacetat[1]), Copaivabalsam[2]), Cedernholzöl[3]), Petroleum[4]), Mineralöl[5]), Campheröl[6]), Phthalsäureester[7]), Spiritus[8]), Anethol[9]), Terpineol[10]), Benzoesäureester[11]), Eucalyptusöl[11]), Paraffinöl[12]), Sandelholzöl[9]) und Ricinusöl[13]).

Ein sehr gefährliches Verfälschungsmittel ist der Benzylalkohol. Wie Herr H. Carles der Schimmel & Co. A.-G.[14]) mitteilte, hat er wiederholt mit diesem Alkohol und fremden Terpenen verfälschte Pfefferminzöle angetroffen, die sich durch ihr hohes spezifisches Gewicht und eine niedrige Drehung auszeichneten. Der Benzylalkohol läßt sich nach Carles leicht dadurch nachweisen, daß man ihn in das durch seinen stechenden und die Augen reizenden Geruch charakteristische Benzylbromid überführt. Hierzu gibt man in ein Reagensglas 4 bis 5 ccm Bromwasserstoffsäure und 1 bis 2 ccm Pfefferminzöl. Dann verschließt man das Reagensglas mit einem eine Glasröhre (als Kühlrohr) tragenden Stopfen und erhitzt die mit Siedesteinchen versehene Flüssigkeit eine Viertelstunde lang über ganz kleiner Flamme vorsichtig zum Sieden. Hierauf wird ein Streifen Filtrierpapier mit dem in der Regel rot werdenden Pfefferminzöl benetzt. War Benzylalkohol zugegen, so zeigt der Streifen, eventuell nach leichtem Abspülen mit Wasser, den charakteristischen, brennenden und die Augen zu Tränen reizenden Geruch des Benzylbromids.

[1]) Chemist and Druggist **62** (1903), 591. — Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 41; **1920**, 47; **1923**, 63.

[2]) Chemist and Druggist **63** (1903), 154.

[3]) Ebenda **64** (1904), 854.

[4]) Ebenda **72** (1908), 770.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 62. — Chemist and Druggist **61** (1902), 948.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 62. — Chemist and Druggist **61** (1902), 520.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 41; **1920**, 47.

[8]) Ebenda **1919**, 41; **1923**, 63; **1926**, 92.

[9]) Ebenda **1919**, 43.

[10]) Ebenda **1925**, 62.

[11]) Ebenda **1926**, 92.

[12]) Ebenda **1926**, 91.

[13]) Ebenda **1923**, 63.

[14]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1930**, 65.

AMERIKANISCHES PFEFFERMINZÖL[1]).

Herkunft. Das aus der Pfefferminzpflanze und ihren Varietäten gewonnene Pfefferminzöl ist eins der wichtigsten Öle, die in den Vereinigten Staaten hergestellt werden. Die drei Sorten von Minze, die in diesem Lande angebaut werden, sind nach A. Henkel[2]) die sogenannte „American Mint" (*Mentha piperita* L.) und zwei Varietäten, die schwarze Minze (*Mentha piperita vulgaris* Sole) und die weiße Minze (*Mentha piperita officinalis* Sole), die nach der neueren Nomenklatur wohl als *M. piperita* var. *officinalis* forma *rubescens* Camus und forma *pallescens* Camus zu bezeichnen sind.

Die amerikanische Minze ist jetzt in vielen Teilen der östlichen Staaten eingebürgert und gedeiht in feuchtem Boden von den Neuenglandstaaten bis Minnesota, südlich bis Florida und Tennessee, ferner in den an der pazifischen Küste gelegenen Staaten Washington, Oregon und Kalifornien. Die schwarze Minze ist härter und ergiebiger als die andern beiden Sorten und wird jetzt in den Pfefferminzfarmen fast ausschließlich kultiviert. Die weiße Minze liefert zwar ein sehr feines Öl, wird aber wegen ihrer Empfindlichkeit und geringen Ausbeute wenig angebaut[2]).

In Nord-Carolina hat man vor einiger Zeit begonnen, *Mentha arvensis* var. *piperascens* anzubauen. Das aus den Kulturen im Vorjahre gewonnene Öl enthielt 76 % Menthol. Da Klima und Boden in Nord-Carolina für den Anbau der japanischen Pfefferminze geeignet sind, hofft man, sich allmählich von dem japanischen Markt unabhängig zu machen[3]).

Auch im mittleren Kalifornien sind größere Versuche mit der japanischen Minze im Gange.

Kultur und Destillation. Der im Herbst umgepflügte Boden wird bei Beginn des nächsten Frühjahrs geeggt und mit etwa

---

[1]) Abbildung 52 verdanke ich Herrn C. E. Baker, Assistenten an der Purdue Universität in Lafayette, Ind., die Abbildungen 47 bis 51 Herrn Dr. W. W. Stockberger vom Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry Washington durch freundliche Vermittlung von Professor Dr. E. Kremers in Madison, Wisc.

[2]) Alice Henkel, Peppermint. U. S. Dept. of Agricult., Bureau of Plant Industry, Bull. No. 90, Part III. Washington 1905.

[3]) Perfum. Record 18 (1927), 352.



Fig. 47.

Einjähriges Pfefferminzfeld vor der Ernte. Mentha, Mich.

3 Fuß voneinander entfernten Furchen versehen[1]). In diese legt man die 1/4 Zoll starken, 1 bis 3 Fuß langen Wurzeln — die Ausläufer der Pflanzen des vorherigen Jahres — so, daß sie eine zusammenhängende Linie bilden. Ein geübter Arbeiter kann auf diese Weise 1/2 bis 1 Acker (engl.) am Tage bepflanzen. Nach mehreren Wochen wird das Land mit Maschinen bearbeitet und dann sorgfältig mit der Hand behackt, um alles Unkraut zu entfernen. Im Juni haben sich neue Wurzelstöcke gebildet, die im August und September den ganzen Boden wie mit einem Netzwerk überziehen und im nächsten Jahr zur Neupflanzung verwendet werden. Die Ernte beginnt in Nord-Carolina und Kalifornien im Juli, sie dauert in Oregon und Washington in der Regel vom 1. bis 15. August und zieht sich in den Zentraldistrikten bis in den September hinein. Man erntet zuerst auf den im Vorjahr angelegten Feldern, wenn die langen, purpurnen Blütenstände am Ende des Stengels erscheinen. In den Küstendistrikten sind oft zwei Ernten möglich. Nach dem Schneiden, das mit Sensen oder mit Maschinen geschieht, wird die Pfefferminze einen Tag oder etwas länger getrocknet, jedoch nicht so weit, daß die Blätter abfallen, und dann möglichst bald destilliert; einige Destillateure destillieren die Pflanzen im grünen Zustand, da sie beim Trocknen Ölverlust fürchten, was ganz unbegründet ist, wohl aber den Nachteil hat, daß die Destillation doppelt solange dauert[2]). Eine Blasenfüllung von gut getrocknetem Kraut ist in 30 bis 40 Minuten ausdestilliert, während man bei ungetrocknetem oder durch Regen feuchtem Kraut bis zu 2 Stunden dazu braucht.

Das ausdestillierte Kraut wird getrocknet und als Futter verwendet; es hat denselben Nährwert wie Timothegras (*Phleum pratense* L.) und dient auf vielen Farmen als einziges Futter für Pferde und Vieh[3]).

[1]) A. M. Todd, The American Peppermint Industry. V. Internat. Kongreß f. angew. Chemie 1903. Bericht, Bd. 2, S. 804. — Chemist and Druggist **63** (1903), 482. — Perfum. Record **1** (1910), 7; **5** (1914), 252. — A. F. Sievers, Peppermint and Spearmint as Farm Crops. U. S. Dept. of Agriculture, Farmers Bull. 1555 (1929).

[2]) Vgl. auch Proceed. Americ. Pharm. Ass. **34** (1886), 121. — Americ. Druggist Sept. **1886**, p. 161 und Juni **1888**. — Proceed. N. Y. State Pharm. Assoc. **1888**. — Pharmaceutical Journ. III. **19** (1888), 3, 4.

[3]) C. B. Sayre, Mint Growing in Northern Indiana. Purdue University Agricult. Exp. Station; Circular No. 65. Lafayette 1917.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika geschah die Pfefferminzöldestillation lange Zeit aus einfachen Kupferblasen mit direkter Feuerung. Im Jahre 1846 wurde von einigen größeren Pflanzern und Destillateuren die Destillation mit Dampf in großen Holzbottichen eingeführt, nachdem die Erfahrung ergeben hatte, daß für die Pfefferminzölindustrie in den Vereinigten Staaten alle nötigen Vorbedingungen vorhanden sind.

Mit den älteren Destillierblasen ließen sich meistens nur etwa 15 Pfd. Öl auf einmal gewinnen. Die Dampfdestillation aus

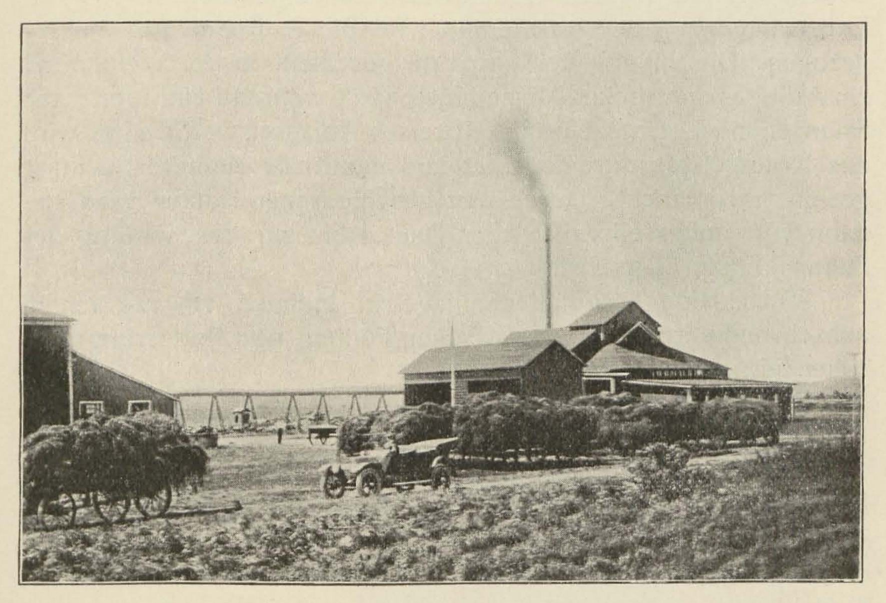


Fig. 48.
Pfefferminzöl-Anlage der A. M. Todd Co. Mentha, Mich.

hölzernen Apparaten ermöglichte ohne erhebliche Mehrkosten die Gewinnung von 75 bis 100 Pfd. Öl bei jeder Destillation.

Gegenwärtig sind verschiedene Arten von Destillationseinrichtungen im Gebrauch; alle bestehen aus einem Dampferzeuger, mehreren Bottichen, einem Kühler und einer Vorlage. Die Bottiche, die entweder aus Holz oder aus stark verzinktem Stahlblech hergestellt werden, dienen zur Aufnahme des Krautes und werden abwechselnd gefüllt und entleert. Sie sind bis 7 Fuß hoch, haben etwa den gleichen Durchmesser und sind zu je zweien oder

vieren mit einem Kühler verbunden. (Fig. 50.) Ein Dampfrohr geht aus dem Kessel in den losen, durchlöcherten Boden eines jeden Gefäßes, so daß der Dampf die Füllung von unten her durchstreicht. In größeren Destillationen fassen die Bottiche 2000 bis 3000 Pfd. getrocknete Pflanzen.

Die in den Destillationsbetrieben von Michigan und Indiana gebräuchlichen Kühler sind aus Fig. 51 ersichtlich. Neuerdings ist man aber auch zu Röhrenkühlern[1]) übergegangen.

Das zu verarbeitende Kraut liegt auf einem siebartigen Boden, der an Ketten in die Blase hinabgelassen wird. Zur Entleerung nach der Destillation wird dieser Boden nur emporgezogen. Die Füllung der Apparate geschieht in der Weise, daß ein Arbeiter die trockne Minze hineinwirft, während ein zweiter die Pflanzen niedertritt. Durch zeitweises Anlassen von Dampf wird das Kraut etwas durchfeuchtet und damit für dichtere Packung geeigneter gemacht. Durch den geschlossenen Kasten wird alsdann von unten einströmender Dampf bis zur Erschöpfung der Füllung hindurchgeführt.

Eine kleine Destillationsanlage in Indiana, die mit einem ausschwenkbaren Kran zur raschen Füllung und Entleerung versehen ist, zeigt Fig. 52.

Die Ausbeute schwankt bei dem trocknen Kraut von 0,1 bis 1 % Öl. Todd erhielt im zehnjährigen Durchschnitt 0,3 bis 0,4 %.

Der durchschnittliche Ölertrag einer gut bewirtschafteten Farm beträgt in Michigan und Indiana 30 lbs. pro acre, bei schlechtem Wetter aber weniger. In Oregon und Washington erzielt man vom acre bis 80 bis 90 lbs., im Durchschnitt 50 bis 55. In Kalifornien, wo jährlich zweimal geerntet wird, ist die Ausbeute noch höher.

Die zuweilen beobachtete schlechte Beschaffenheit des amerikanischen Pfefferminzöls wurde häufig durch das Mitdestillieren andrer mit der *Mentha* gemeinsam wachsender Labiaten und Compositen[2]) — besonders *Erigeron canadensis* L., *Erechthites hieracifolia* Raf., *Hedeoma pulegioides* L., sowie *Ambrosia*-

[1]) Siehe v. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation. Miltitz 1923, S. 600.

[2]) F. Stearns, Proceed. Americ. pharm. Ass. 7 (1858), 449 bis 459. — J. M. Maisch, Americ. Journ. Pharm. 42 (1870), 120; Arch. der Pharm. 192 (1870), 252.

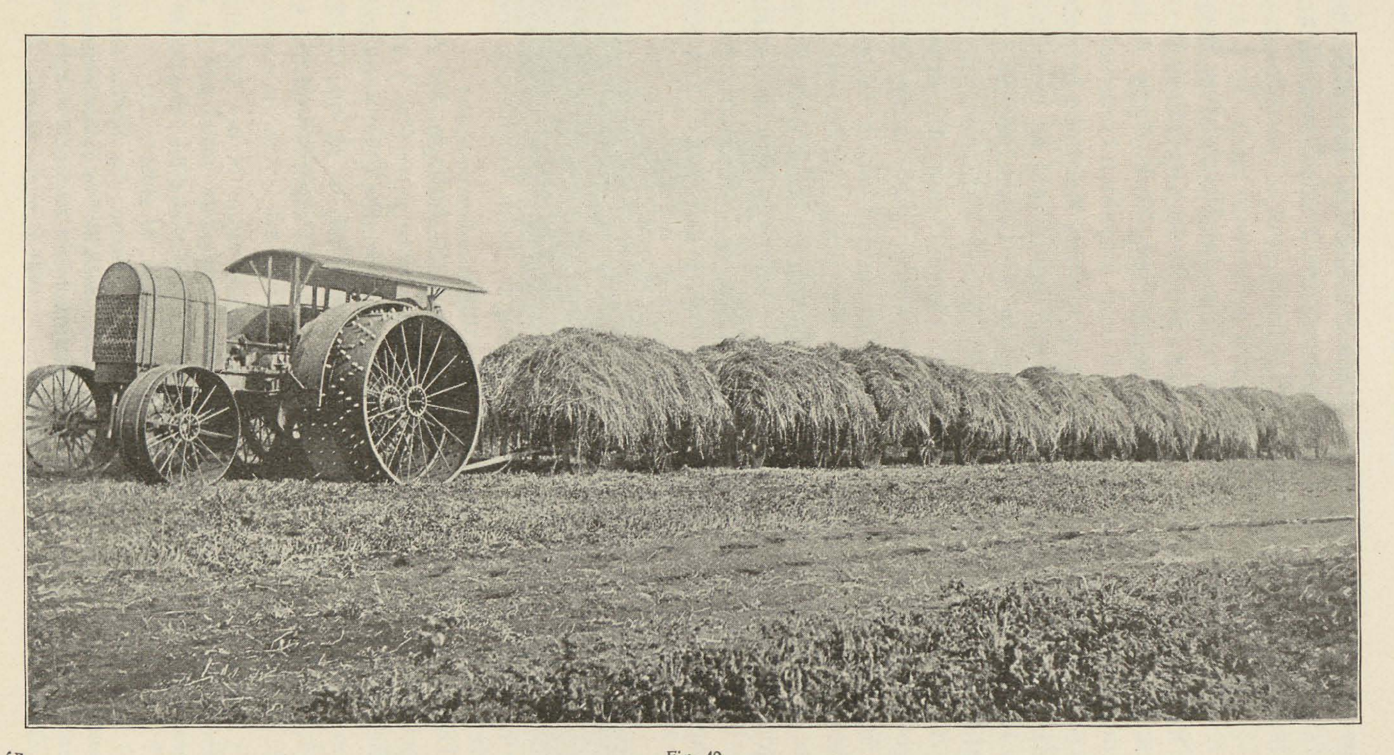


Fig. 49.

Traktor mit Wagen, die mit Pfefferminzkraut beladen sind. Mentha, Mich.

(Ragweed-) Arten — bedingt. Dieser Übelstand ist jetzt durch sorgfältigere Kultur und Reinhalten der Felder von Unkraut beseitigt worden.

Die Gewinnung von Pfefferminzöl in den Vereinigten Staaten von Nordamerika[1]) hat um das Jahr 1816 in der Grafschaft Wayne im nordwestlichen Teile des Staates New York ihren Anfang genommen und wurde längere Zeit von einzelnen Unternehmern auch in benachbarten Grafschaften im kleinen Maßstabe betrieben. Um das Jahr 1835 wurde die Pfefferminzkultur und die Destillation auch in Michigan, und zwar zuerst in der Grafschaft St. Joseph eingeführt. Diese Industrie hat sich in den östlichen, zwischen dem Ohiostrome und dem Erie-, Huron- und Michigan-See gelegenen fruchtbaren Landgebieten immer mehr ausgedehnt[2]).

Augenblicklich nehmen Michigan und Indiana unter den Pfefferminzöl erzeugenden Staaten die erste Stelle ein. Das zweite Produktionszentrum befindet sich in den West-Staaten Oregon und Washington. Geringere Ölmengen liefern vorläufig noch Kalifornien und Nord-Carolina. In Wayne County hat die Erzeugung sehr nachgelassen, und gegenwärtig wird dort kaum noch Pfefferminze gebaut.

Eigenschaften. d_{15° 0,900 bis 0,920; α_D —18 bis —34°; n_{D20° 1,460 bis 1,464; Estermenthol 3,7 bis 11 %; Gesamtmenthol 48 bis 65 %; Menthon 9 bis 25 %; löslich in 2,5 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols zuweilen mit geringer, beim Verdünnen meist zunehmender Opalescenz oder Trübung.

Die Anforderungen, die die 9. und 10. Auflage der Amerikanischen Pharmakopöe an *Oleum menthae piperitae*[3]) stellen, weichen in einigen Punkten von den an normalen Ölen ermittelten obigen Daten ab. $d_{25^\circ}^{25^\circ}$ 0,896 bis 0,908; α_D —23 bis —33°; n_{D20° 1,4600 bis 1,4710; löslich in 4 Vol. 70 %igen Alkohols klar

[1]) Über die Geschichte der Pfefferminzdestillation in den Vereinigten Staaten siehe H. Kraemer, Mich. Acad. Sci. Report **21**, 1919; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 112. Ferner Fritzsche Brothers Inc., ebenda 51.

[2]) A. M. Todd, Proceed. Americ. pharm. Ass. **34** (1886), 121.

[3]) Das japanische Öl wird, weil von einer Unterart der *Mentha arvensis* abstammend, nicht als Pfefferminzöl betrachtet, auch darf es in den Vereinigten Staaten nicht als solches bezeichnet werden, sondern muß „Oil of corn mint" oder „Oil of field mint" genannt werden!

oder höchstens mit leichter Opalescenz; die Lösung des frisch rektifizierten Öls in 70%igem Alkohol (1 + 4) ist neutral gegen angefeuchtetes Lackmuspapier. Estergehalt (Menthylacetat) wenigstens 5%; Gesamtmenthol wenigstens 50%[1]); Prüfung auf Abwesenheit von Dimethylsulfid.

Schon aus der von Rabak[2]) veröffentlichten Arbeit ging hervor, daß der Mentholgehalt zwar mit dem Fortschreiten des

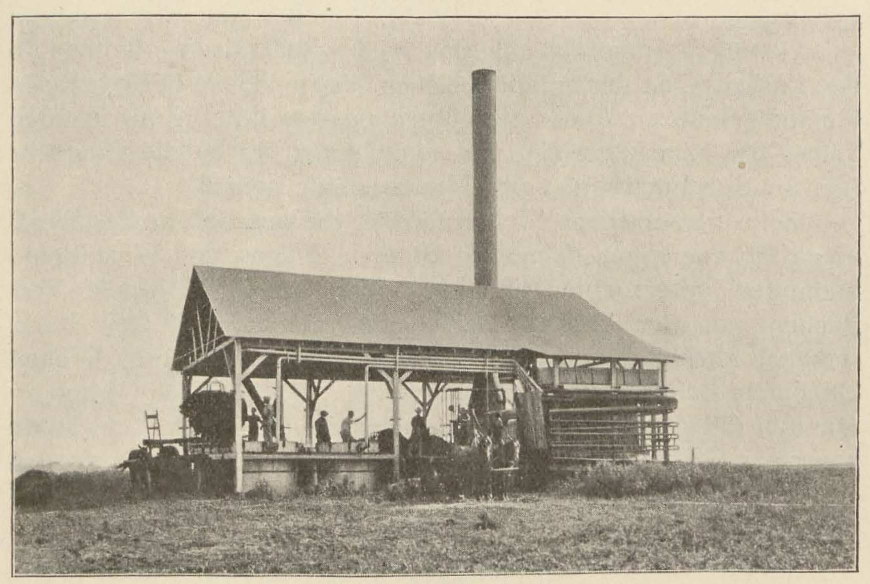


Fig. 50.
Pfefferminz-Destillationsanlage bei South Bend, Indiana.
4 Destillations-Blasen sind mit einem Kühler verbunden.

Vegetationsstadiums zunimmt, daß er aber in den meisten Fällen weniger als 50% betrug.

Diese Befunde werden bestätigt durch die ausführlichen Untersuchungen, die Fritzsche Brothers, Inc., New York, an

[1]) Die Berechnung des Gesamtmentholgehalts geschieht unter Berücksichtigung des Estergehalts nach folgender Formel:

$$\frac{A \cdot 7{,}811 \cdot (1 - E \cdot 0{,}0021)}{B - A \cdot 0{,}021}.$$

A = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge. B = angewandte Menge acetylierten Öls in Grammen. E = Estergehalt (Menthylacetat) des ursprünglichen Öls.

[2]) Näheres siehe S. 789.

Pfefferminzöl aus Michigan machten[1]). Sie untersuchten sämtliche Posten, die ihnen 1916 an Öl zugingen und stellten die Ergebnisse in mehreren Tabellen zusammen, deren Durchschnittswerte hier mitgeteilt seien:

	Gesamt-Menthol	Ester
Eingänge v. 14. VIII. bis 30. IX. 1916	47,59 %	6,33 %
„ „ 3. X. „ 13. XI. 1916	49,55 %	7,02 %
„ „ 18. XI. „ 21. XII. 1916	51,34 %	7,53 %
Durchschnitt	49,23 %	6,87 %

Demnach entsprach nur das in der Spätsaison erhaltene Öl den Forderungen der amerikanischen Pharmakopöe bezüglich des Mentholgehaltes. Anderseits überstieg der Estergehalt in allen Fällen die Mindestgrenze, und auch sonst waren die Öle sehr fein im Geschmack und der Pharmakopöe gemäß.

Zehn verschiedene Pfefferminzöle, die aus den an der Westküste Nordamerikas gelegenen Staaten Oregon und Washington stammten, untersuchten C. W. Johnson und R. Wilkes[2]). Verglichen mit den Pfefferminzölen der Oststaaten: New York, Indiana, Michigan und Illinois, hatten die untersuchten Proben einen sehr hohen Gehalt an Menthylacetat (7,9 bis 20,46 %) und an Menthol (59,99 bis 78,45 %). Das spezifische Gewicht schwankte zwischen 0,8995 und 0,9436, das Drehungsvermögen zwischen —23,58° und —36,41° und der Brechungsindex zwischen 1,4600 und 1,4665.

Die jetzt ganz oder fast ganz aus dem Handel verschwundenen Wayne County-Öle (siehe S. 803 u. 820) hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,910 bis 0,920, α_D —25 bis —33°, Estermenthol 8 bis 14 %, Gesamtmenthol 50 bis 60 %, Menthongehalt etwa 12 %. Das Öl löste sich nicht klar in 70 %igem, wohl aber in ½ u. m. Vol. 90 %igem Alkohol auf.

Zusammensetzung. Über die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöls haben F. B. Power und C. Kleber[3]) eine sehr ausführliche Untersuchung veröffentlicht. Das Öl war aus ge-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 43.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **12** (1923), 782.

[3]) On the constituents of American Peppermint Oil and a method for the quantitative determination of Menthol. Pharm. Rundsch. (New York) **12** (1894), 157. — Über die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöls. Arch. der Pharm. **232** (1894), 639.

trocknetem, von Unkräutern vollkommen freiem Kraute aus Wayne Co., N. Y., destilliert worden. Die Ausbeute betrug 0,67 %. $d_{15°}$ 0,9140; α_D — 32° 0′. Menthol als Ester 14,12 %, freies Menthol 45,5 %, Gesamtmenthol 59,6 %. Bei der Destillation im Fraktionskölbchen gingen über: bis 200° 2,6 %, von 200 bis 205° 2,4 %, von 205 bis 210° 8,6 %, von 210 bis 215° 18,8 %, von 215 bis 220° 24 %, von 220 bis 225° 19,6 %, von 225 bis 230° 9,0 %, von 230 bis 235° 3,6 %. Rückstand 12,2 %. Wegen der größeren Sorgfalt, mit der das Destillationsmaterial ausgelesen worden war, und wegen der vollkommeneren Destillationseinrichtungen hatte das Öl einen weit reineren und angenehmeren Geruch als das gewöhnliche Handelsöl.

Im amerikanischen Pfefferminzöl sind bis 1896 nicht weniger als 17 verschiedene, gut charakterisierte chemische Individuen nachgewiesen worden:

1. Acetaldehyd, etwa 0,044 %, lieferte bei der Oxydation Essigsäure[1]).
2. Isovaleraldehyd etwa 0,048 % (Sdp. 92°, gab beim Oxydieren Valeriansäure)[1]).
3. Freie Essigsäure[1]).
4. Freie Isovaleriansäure[1]).
5. α-Pinen[2]), inaktiv, vielleicht ein Gemenge von d- und l-α-Pinen (Pinennitrolpiperidin, Smp. 118°; Pinennitrolbenzylamin, Smp. 123°).
6. Phellandren (Nitrit, Smp. 100°)[1]).
7. Cineol (Bromwasserstoffcineol; Cineolsäure, Smp. 196°)[1]).
8. l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°)[1]).
9. l-Menthon (Überführung in Menthol)[1]).
10. l-Menthol, Sdp. 215,5°[1]).
11. Menthylacetat[1]).
12. Menthylisovalerianat[1]).
13. Menthylester einer Säure $C_8H_{12}O_2$[1]).
14. Ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 23°, von fadem, schwach an Borneol erinnerndem Geruch. Die dazu gehörige Oxysäure kristallisiert aus Petroläther in glänzenden, bei 93° schmelzenden Nadeln[1]).

[1]) Siehe Anm. 3 auf S. 822.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 42.

15. Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 118°)[1]).
16. Amylalkohol (Acetat)[2]).
17. Dimethylsulfid[2]).

Durch neuere Arbeiten wurden noch weitere Verbindungen als Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöls erkannt.

18. Pulegon. Aus einem durch Kohobation des Destillationswassers erhaltenen Öl (Wasseröl) gewann R. E. Kremers[3]) eine

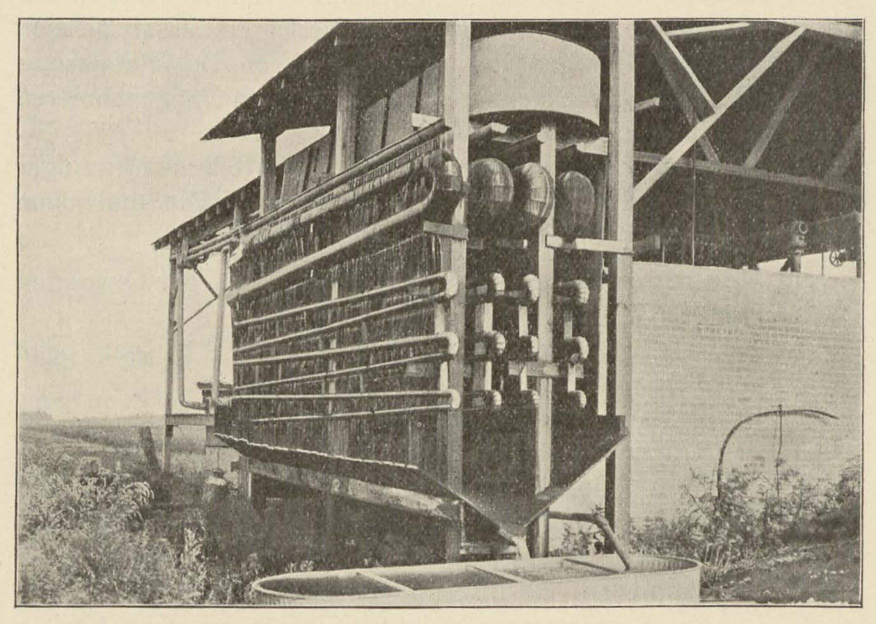


Fig. 51.
In Michigan und Indiana gebräuchlicher Kühler.

Menthonfraktion, die durch Ausfrieren von Menthol befreit war. Sie wurde nach Verdünnen mit Alkohol wiederholt mit Bisulfitlösung durchgeschüttelt. Nach 6 Wochen hatten sich Kristalle abgeschieden, aus denen ein Keton regeneriert wurde, das die Eigenschaften des Pulegons besaß (Sdp. 105 bis 110° bei 17 mm; n_D 1,484; Semicarbazon, Smp. 169 bis 170°). Im Wasseröl wies

---

[1]) Ist zuerst von Halsey (Proceed. Wisconsin Pharm. Ass. **1893**, 90) beobachtet worden.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 61.

[3]) Journ. Biol. Chem. **52** (1922), 443.

Kremers[1]) auch die Spaltungsprodukte des Pulegons, nämlich 1,3-Methylcyclohexanon (Sdp. 169°; $d_{21°}$ 0,915; n_D 1,4430; Semicarbazon, Smp. 180°) und Aceton nach, die augenscheinlich während der Destillation entstanden waren.

19. Δ^1-Menthenon-(3). Da dies Keton bereits früher im japanischen Pfefferminzöl aufgefunden war, lag es nahe, auch das amerikanische daraufhin zu prüfen. Der Nachweis gelang

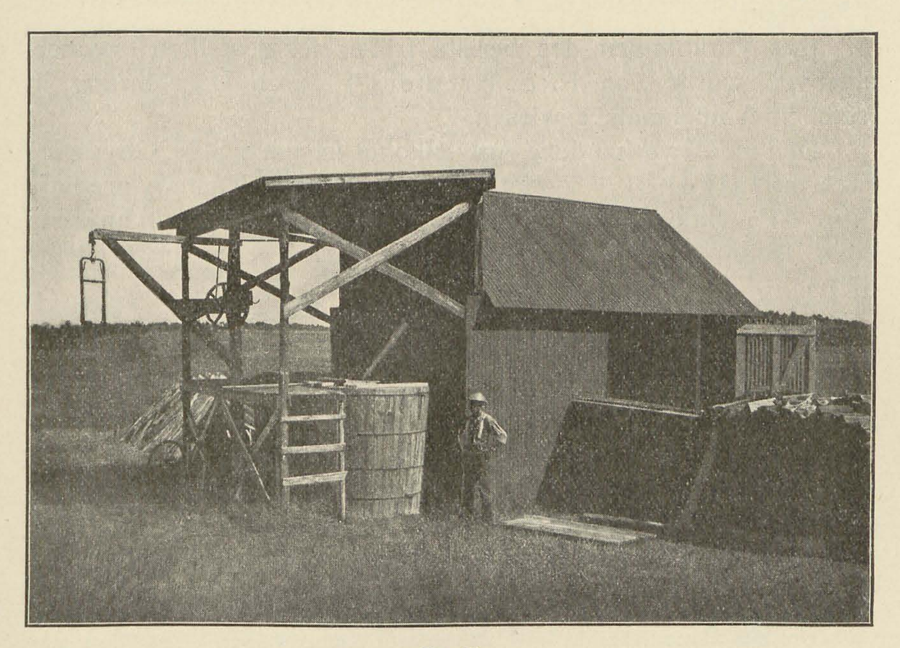


Fig. 52.

Kleine Destillationsanlage in Indiana.

auch R. E. Kremers[2]) sowohl im Haupt- wie im Wasseröl. Er erhielt ein Semicarbazon vom Smp. 215°, das auch zusammen mit dem Semicarbazon aus Δ^1-Menthenon-(3) aus Öl von *Eucalyptus dives* keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

20. Isomeres Menthenon. In demselben Öl wurde von Kremers[2]) ein dem Pulegon ähnliches Menthenon vom Sdp. 215 bis 221° und der Mol.-Refr. 46,6 nachgewiesen.

---

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 835.
[2]) Americ. Journ. Pharm. **97** (1925), 658.

21. Terpinen. Die Anwesenheit dieses Terpens wurde von S. M. Gordon[1]) in einem in Madison (Wisc.) gewonnenen Öl durch Darstellung des Nitrosits vom Smp. 150 bis 155° dargetan.

22. d-Menthon. Aus einer rechtsdrehenden Fraktion desselben Öls erhielt Gordon Menthon-Thiosemicarbazon vom Smp. 155 bis 157°; hieraus schließt er auf die Gegenwart von d-Menthon.

Das Vorkommen des bereits früher festgestellten Isovaleraldehyds wurde von R. E. Kremers[2]) durch Überführung in Isoleucin[3]) nochmals bewiesen.

Der im Öl vorhandene Amylalkohol ist nach S. M. Gordon[4]) Isoamylalkohol = 2-Methyl-butanol-(4) (α-Naphthylurethan, Smp. 61°; Smp. eines Gemisches mit dem α-Naphthylurethan eines Isoamylalkohols der „Eastman Kodak Company" 60 bis 61°)[5]).

Der Umstand, daß man durch Ausfrieren der entsprechenden alkoholischen Fraktionen nur einen Teil als kristallinisches Menthol erhält, läßt vermuten, daß noch unbekannte isomere Menthole vorhanden sind.

Außerdem scheinen im amerikanischen Pfefferminzöl noch höher siedende, zersetzliche Schwefelverbindungen vorhanden zu sein, da man bei der Rektifikation des Öls nicht selten gegen die Mitte der Destillation einen penetranten, an faulende Kohlrüben erinnernden Geruch wahrnimmt.

Um das Dimethylsulfid im Pfefferminzöl nachzuweisen[6]), destilliert man von etwa 50 ccm des rohen Öls ungefähr 1 ccm ab und schichtet das Destillat auf eine wäßrige Quecksilberchloridlösung. Nach kurzer Zeit beobachtet man die Bildung einer weißen Haut an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Infolge seiner Flüchtigkeit sammelt sich das Dimethylsulfid beim Rektifizieren in den ersten Anteilen an, und es zeigen Öle, bei denen der Rektifikationsvorlauf beseitigt wurde, die Reaktion nicht mehr.

[1]) Americ. Journ. Pharm. **99** (1927), 523.

[2]) Ebenda **98** (1926), 85.

[3]) Vgl. Zelinsky u. Stadnikoff, Berl. Berichte **39** (1906), 1722.

[4]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **16** (1927), 130.

[5]) Das von Neuberg und Kansky dargestellte Isoamyl-α-naphthylurethan schmolz bei 67 bis 68°. Biochem. Ztschr. **20** (1909), 445; Chem. Zentralbl. **1909**, II. 1379.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 61.

JAPANISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Wie auf S. 795 erwähnt, erhielt H. Thoms im Jahre 1909 Setzlinge von japanischen Pfefferminzpflanzen aus Yamagata-Ken, die in Dahlem bei Berlin gepflanzt wurden und gut gediehen. Nach der botanischen Bestimmung durch J. Briquet in Genf ist als Stammpflanze dieser Setzlinge *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. anzusehen[1]). Briquet vermutete, daß es sich um dieselbe Art handele, die Holmes als *Mentha arvensis* DC. var. *piperascens* Holmes bezeichnet hatte[2]). Nach Ansicht englischer Fachmänner[3]) haben aber bei diesen Untersuchungen zwei verschiedene Spezies zugrunde gelegen. Die Pflanze, die seinerzeit Holmes sowie gleichzeitig der französische Botaniker Malinvaud untersucht haben, sei von beiden mit Sicherheit als eine Varietät von *Mentha arvensis* erkannt worden und habe deutliche Unterschiede von der von Briquet untersuchten Art gezeigt. Wie Naojiro Inouye[4]) in seiner zusammenfassenden Schrift über die japanische Pfefferminze mitteilt, ist nach Nagasaki[5]) die gegenwärtige Pflanze, von der man vier verschiedene Kulturvarietäten unterscheidet, das Ergebnis zahlreicher Verbesserungen.

1. *Akamaru* (von *aka* = rot und *maru* = rund). Die Blätter sind rund, der Stengel rötlichviolett, die Blüten schwach violett gefärbt. Der Gehalt an Öl und Menthol ist größer als bei den andern Varietäten.
2. *Aomaru* (von *ao* = grün und *maru*). Blätter rund, Stengel blau und Blüten schwach violett.

[1]) H. Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **20** (1910), 424. — Arbeiten aus dem Pharm. Institut d. Univers. Berlin **8** (1911), 93. Eine Abbildung der Pflanze findet sich in Bd. 10, S. 76.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **13** (1882), 381.

[3]) Perfum. Record **4** (1913), 32.

[4]) Naojiro Inouye, Japanische Pfefferminze. Aus dem Laboratorium von Prof. Edward Kremers, Madison, Wisconsin. Anhang zum Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 205.

[5]) Yamagata = Sonderbericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation. Nr. 4: Die Kultur der Pfefferminze im Bezirk Yamagata. Veröffentlicht von der Versuchsstation der Abteilung für Landwirtschaft und Handel. Februar 1899 (2. Auflage März 1901).

3. *Akayanagi* (von *aka* und *yanagi* = Weide). Das weidenähnliche Blatt ist auf der unteren Fläche schwach violett, der Stengel ist blau, die Blüte weiß. Der Gehalt an Öl ist gering.
4. *Aoyanagi.* Blätter weidenähnlich, Stengel blau, Blüte weiß. Ähnelt der wilden Pflanze.

Die erste dieser vier Varietäten gilt als die beste.

Die beiden nicht miteinander in Einklang zu bringenden Ergebnisse der Untersuchungen von Holmes und von Briquet erklären sich vielleicht dadurch, daß zu den Bestimmungen zwei verschiedene dieser Varietäten gedient haben.

Verbreitung des Pfefferminzanbaues. Während früher die Kultur der Pfefferminze hauptsächlich auf der Hauptinsel Japans, Hondo, betrieben wurde, hat seit etwa 1906 die nördlich gelegene Insel Hokkaido (Jesso) mit ihrem Anbau alle übrigen Gebiete überflügelt [1]). Auf Hokkaido sind die ersten Pfefferminzanpflanzungen von Einwanderern aus dem Yamagata-Distrikt (Hondo) angelegt worden. Der bedeutendste Mittelpunkt für Pfefferminzölindustrie in Hokkaido ist die Provinz Kitami, in der wiederum Notsuke-Ushi (Tokora) und Yubetsua (Monbetsu) die wichtigsten Zentren sind [2]).

Auch in Korea wird neuerdings Pfefferminze kultiviert. Dort gewonnenes Öl besaß einen Gehalt an freiem Menthol von 78 % [3]).

Das japanische Pfefferminzöl stammt gegenwärtig etwa zu zwei Dritteln aus Hokkaido und zu einem Drittel aus dem Sambi-Bezirk in dem Südwestzipfel des Hauptlandes (Hondo) zwischen Okajama und Hiroschima. Der Umfang der Pfefferminzkulturen in Japan betrug 1911 4200 ha, 1913 11 400 ha und 1927 16 000 ha [4]).

---

[1]) Yeinosuke Shinosaki, Journ. ind. eng. Chemistry **5** (1913), 656; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 83.

[2]) Vgl. die Karte von Japan, auf der die Pfefferminzdistrikte eingezeichnet sind. Diese Karte ist jedoch noch nach den alten Kuni und nicht nach den modernen Bezirken (Präfekturen oder Ken) eingeteilt.

[3]) E. Shinosaki, The Osaka Mainichi und The Tokyo Nichi Nichi vom 7. 6. **1930**.

[4]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928. S. 208.

Kultur. Einmal gepflanzte japanische Pfefferminze kann als perennierende Pflanze nach Nagasaki[1]) fünf bis sieben Jahre erhalten werden. Die Ölausbeute ist 2 bis 3 Jahre nach der Anpflanzung am größten und wird dann allmählich kleiner, so daß die Äcker in der Regel nach 4 oder 5 Jahren neu bepflanzt werden. Noch besser ist es, das Feld vor einer Neupflanzung erst einmal mit Weizen, Gerste oder gewissen Bohnenarten zu bebauen. Ein solcher, besonders mit Leguminosen vorgenommener Wechsel soll die besten Resultate ergeben.

Die Vermehrung der Pfefferminze soll nicht durch Samen erfolgen, da hierdurch eine Verschlechterung herbeigeführt wird, sondern besser mittels Wurzelausläufer, die im Frühjahr oder meistens im Herbst gepflanzt werden. Die Pflanzen, deren Wurzeln zum Verpflanzen dienen sollen, werden auf dem Felde markiert. Entweder wird nun das ganze Feld umgepflügt und die Wurzeln der gezeichneten Pflanzen ausgelesen, oder die Pflanzen werden eigens ausgegraben. Zum Verpflanzen wird besonders die *Akamaru*-Varietät gewählt, doch ist es ganz unmöglich, andere Varietäten vollkommen fernzuhalten. Denn wenn jene auch jeder andern überlegen ist, so ist ihre Lebensfähigkeit anderseits durch lange Kulturperioden geschwächt, so daß sie leicht von kräftigeren Varietäten, z. B. *Aoyanagi*, verdrängt wird. Dies ist der Grund, weshalb die meisten Felder verschiedene Varietäten aufweisen; am wenigsten war dies noch im Bezirk Yamagata, wo der Anbau ganz aufgehört hat, der Fall.

Die alten Wurzelausläufer, die beim Biegen brechen, kommen beim Verpflanzen nicht in Betracht, sondern es werden nur die jüngeren, saftigen, weißen Wurzeln dazu ausgewählt und in 4 bis 5 Zoll lange Stücke geschnitten. Nach dem Pflügen und weiteren Bearbeiten des Bodens werden die Wurzeln in etwa 14 bis 16 Zoll voneinander entfernte Furchen eingesetzt.

Die Herbstpflanzung wird von Ende Oktober bis Ende November ausgeführt, die Frühjahrspflanzung von Ende März bis zum 1. Mai. Auf eine gute Düngung und auf die Entfernung von Unkraut ist besondere Sorgfalt zu verwenden.

Die Pfefferminze wird je nach der Gegend 1-, 2- oder 3-mal im Jahre geerntet[2]). Das beste Öl gewinnt man in den Bezirken

[1]) Nach Inouye, *loc. cit.*

[2]) Shinosaki, *loc. cit.*

von Okajama und Hiroschima (Hondo), wo jährlich drei Schnitte gemacht werden, nämlich im Mai, Juni und August; das aus dem ersten Schnitt gewonnene Öl liefert etwa 47 % kristallisiertes Menthol [1]), das vom zweiten etwa 53 % und das vom dritten etwa 60 %. Im Bezirk Yamagata (Hondo) fanden nur zwei Schnitte, und in Hokkaido findet sogar nur einer statt, aber das hier bepflanzte Areal ist bedeutend größer als in den andern Bezirken, so daß, trotz einmaliger Ernte und einer Ausbeute an kristallisiertem Menthol von nur 45 %, mehr als die Hälfte des gesamten Menthols aus der Provinz Hokkaido kommt.

Nach dem Abschneiden wird das Kraut in Bündel gebunden und an einem geeigneten Platz sofort zum Trocknen ausgebreitet. Wird dies verabsäumt, so gerät das Kraut in Gärung, was Verluste an Öl verursacht. Nach dem Trocknen wird das Kraut wieder zu Bündeln verschnürt und an den nach Norden gelegenen Seiten der Häuser aufgehängt, wo es gegen starken Sonnenschein, Wind, Regen und Frost geschützt ist. Das Trocknen erfordert im Sommer zehn Tage, während im Herbst dazu etwa dreißig nötig sind.

Die Pfefferminze wird in Japan in zwei klimatisch verschiedenen Regionen angebaut. In den Kulturbezirken auf Hokkaido beträgt die mittlere Wintertemperatur etwa —5,5°, die tiefste Wintertemperatur etwa —23°, die mittlere Sommertemperatur etwa 15,5°, das Sommermaximum etwa 32° und die durchschnittliche jährliche Regenmenge etwa 95 cm. In den Präfekturen Okajama und Hiroschima ist die mittlere Wintertemperatur etwa 3,5°, das Winterminimum etwa —6,5°, die mittlere Sommertemperatur etwa 24,5°, das Sommermaximum etwa 36,5°, und der mittlere jährliche Regenfall etwa 106,5 cm. Der größte Teil der Pfefferminze wird in Japan unter klimatischen Verhältnissen kultiviert, die denen von Virginia oder Nord-Carolina gleichkommen [2]).

Der Ertrag und die Anzahl der jährlichen Ernten und der Ölgehalt der Pflanzen nimmt um so mehr ab, je nördlicher der Anbaubezirk gelegen ist [3]).

[1]) Hierunter ist lediglich das Menthol verstanden, das aus dem Rohöl durch einfaches Ausfrieren ohne Fraktionieren abgeschieden wird.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 41.

[3]) E. Shinosaki, The Osaka Mainichi & the Tokyo Nichi Nichi vom 7. 6. **1930**.

Auch mit ausländischen Pfefferminzarten hat man in Japan Versuche angestellt. Der Ertrag, den die Kitami-Zweigstelle der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Hokkaido damit im Jahre 1912 erzielte, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich: [1])

	Getrocknete Droge pro tan (= 1/4 acre = rund 10 Ar)	daraus gewonnenes Öl nach Gewicht	in Prozenten
Kraut englischer Herkunft .	12 250 momme [2])	126,0 momme	1,03 %
„ deutscher „ .	7 630 „	63,5 „	0,83 %

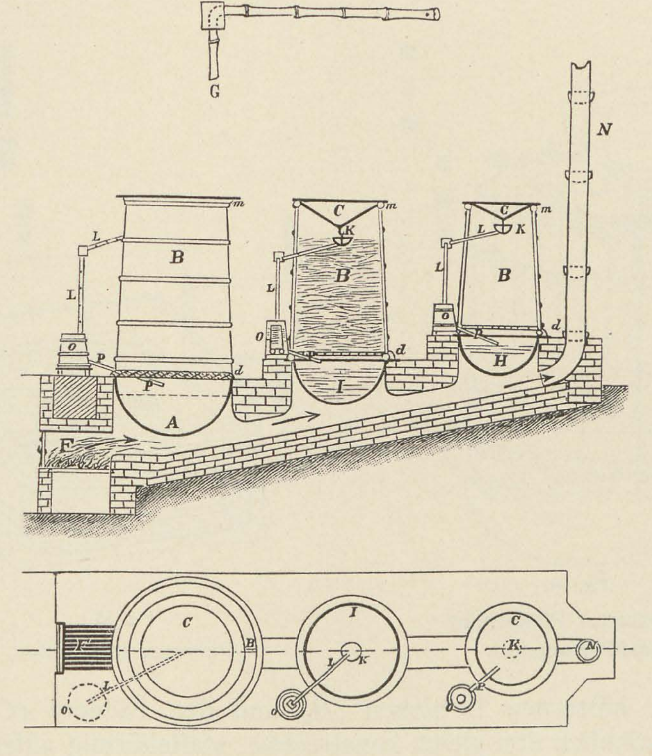


Fig. 53.
Japanische Pfefferminzöl-Destillation.

Destillation. Die Apparate, in denen die Pfefferminzöldestillation in Japan zu der Zeit, aus der die nachfolgenden Beschreibungen stammen, ausgeführt wurde, waren sehr verschieden. In jedem Distrikt schien eine andere Anordnung bevorzugt zu werden, alle

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 45.
[2]) 1 momme = 3,7565 g.

waren noch ziemlich primitiv. Heute benutzt man im wesentlichen aus Dampfkessel und Holzbottich bestehende Destilliereinrichtungen. Es ist auch wohl nicht zweifelhaft, daß inzwischen die Japaner auch aus den Errungenschaften der modernen Technik Nutzen gezogen haben.

Eine ältere Destillationseinrichtung wird beispielsweise von E. Marx[1]) sehr anschaulich folgendermaßen beschrieben. Der Apparat besteht aus breitrandigen, gußeisernen Kesseln (*A*, *I*, *H*,

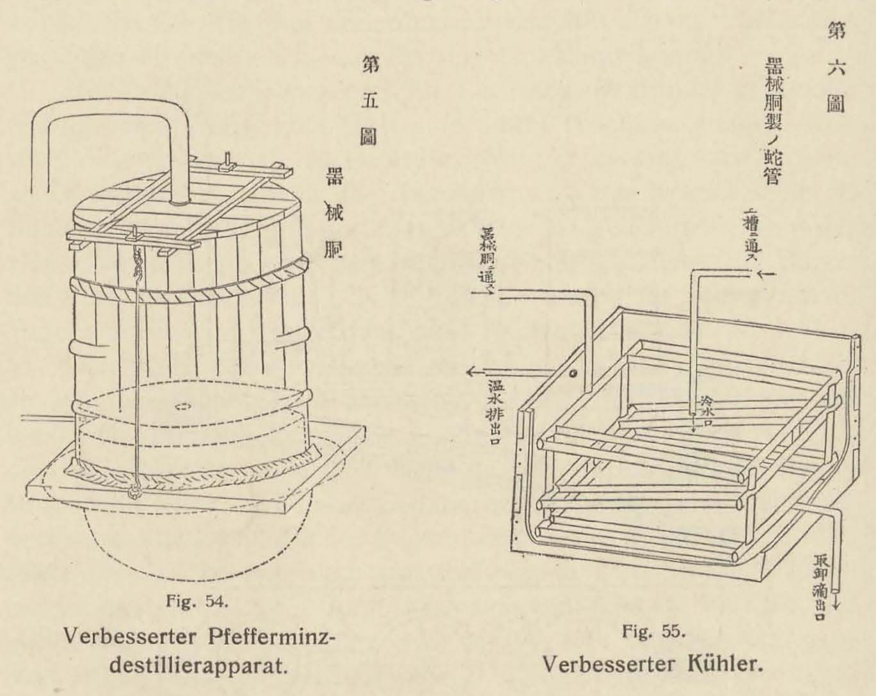
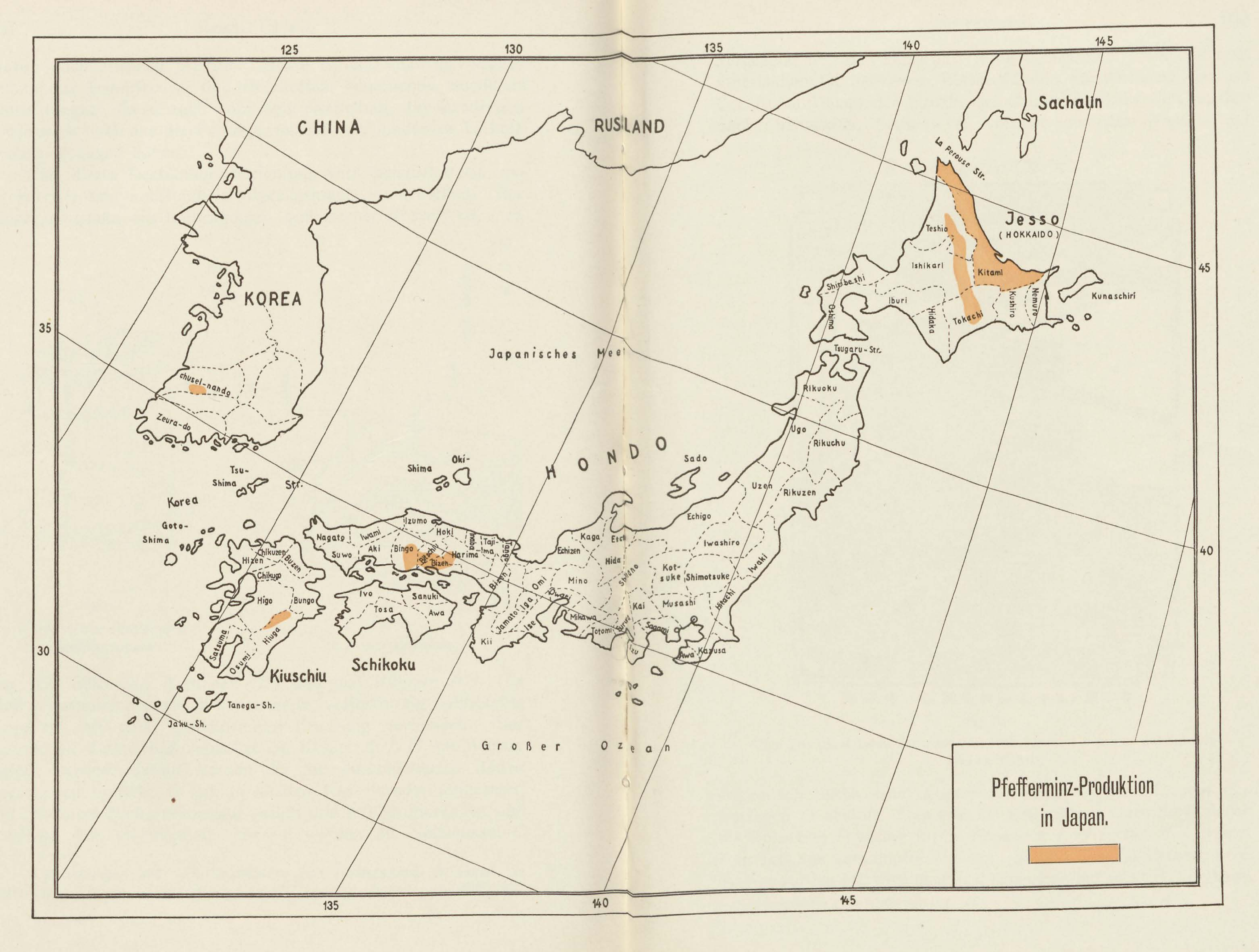


Fig. 54. Verbesserter Pfefferminzdestillierapparat.

Fig. 55. Verbesserter Kühler.

Fig. 53), hölzernen Bottichen *(B)* und den Kühlern *(C)*. Es sind gewöhnlich drei gleich konstruierte, staffelförmig aufgestellte Apparate mit einer gemeinsamen Feuerung verbunden. Der Betrieb ist derart, daß zunächst die Kessel *A*, *I*, *H* mit Wasser gefüllt werden; darauf werden die mit durchlöcherten Böden versehenen Bottiche *B* auf die beiden Kesselränder aufgesetzt, mit trocknem Pfefferminzkraut gefüllt und mit Strohkränzen und weichem Ton abgedichtet. Hierauf werden die Spitzkessel *C*

[1]) Mitteilungen über die Destillation von Pfefferminzöl in Japan, in Mitteil. d. deutschen Gesell. für Natur- und Völkerkunde Ostasiens 6 (1896), 355.



CHINA
RUSSLAND
Sachalin
La Perouse Str.
Jesso
(HOKKAIDO)
Teshio
Ishikari
Kitami
Shiribeshi
Iburi
Kushiro
Nemuro
Oshima
Hidaka
Tokachi
Kunaschiri
Tsugaru-Str.
KOREA
Japanisches Meer
chusei-nando
Zeura-do
Rikuoku
Ugo
Rikuchu
HONDO
Sado
Oki-
Shima
Tsu-
Shima
Str.
Korea
Uzen
Rikuzen
Goto-
Shima
Echigo
Izumo
Nagato
Iwami
Hoki
Inaba
Taji-
ma
Tango
Kaga
Etchu
Iwashiro
Suwo
Aki
Bingo
Bitchu
Harima
Bizen
Echizen
Hida
Chikuzen
Hizen
Buzen
Chikugo
Mino
Omi
Kot-
suke
Shimotsuke
Iwaki
Higo
Bungo
Ivo
Sanuki
Tosa
Awa
Jamato
Iga
Owari
Ise
Mikawa
Kai
Musashi
Hitachi
Kii
Totomi
Suruga
Sagami
Satsuma
Osumi
Hiuga
Izu
Awa
Kazusa
Kiuschiu
Schikoku
Tanega-Sh.
Jaku-Sh.
Großer Ozean
125
130
135
140
145
35
30
45
40
Pfefferminz-Produktion
in Japan.



aufgesetzt und das Feuer im Herde *F* entzündet. Die mit dem ätherischen Öl beladenen Wasserdämpfe kondensieren sich an den Außenflächen der Spitzkessel *C* und sammeln sich an den daran hängenden Bechern *K*, von wo aus das Wasser- und

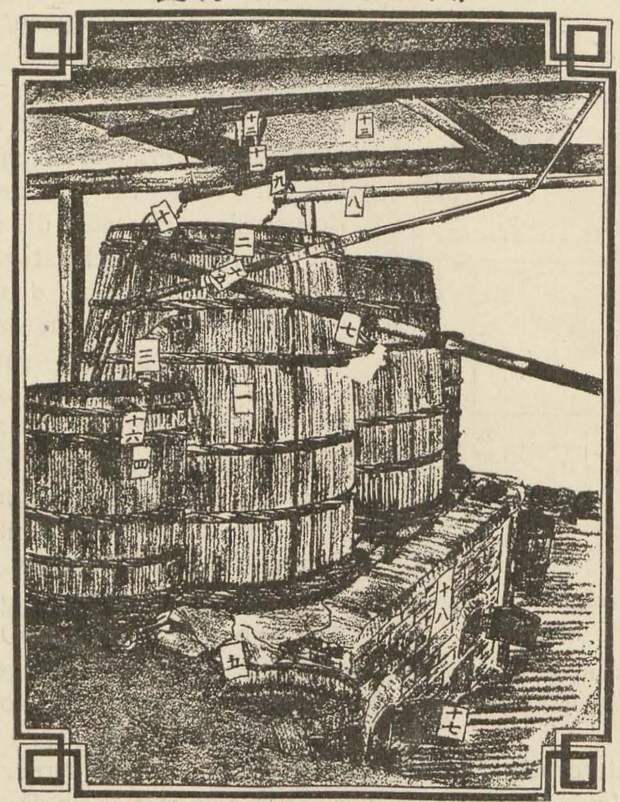


Fig. 56.

Eine aus zwei Destillierapparaten und Kühlern bestehende Batterie in Satos Fabrik.

Ölgemisch durch eine eingesteckte Bambusröhre *L* nach den Vorlagen *O* abläuft. Das vom Öl getrennte Wasser fließt durch die Röhrchen *P* wieder in die Kessel *A, I, H* zurück und ersetzt zum Teil das verdampfte Wasser. Sobald das Kühlwasser in *C* heiß geworden ist, wird es durch einen Bambusheber *(G)* entleert.

Manchmal soll es vorkommen, daß durch Überhitzung der Kesselränder die Strohkränze verkohlen, und das Öl einen empyreumatischen Geruch und Geschmack annimmt, dem man tatsächlich zuweilen bei dem japanischen Pfefferminzöl begegnet.

Wie aus der schon mehrfach angeführten Abhandlung von Inouye hervorgeht, werden die in der Abbildung 53 gezeigten drei miteinander verbundenen Blasen auch als Einzelapparate benutzt. Einen verbesserten Apparat, der mit einer besseren Kühlvorrichtung versehen ist, veranschaulicht Fig. 54. Hierbei sind Dampfkessel und Bottich des Apparates die gleichen wie bei Fig. 53, doch ist der Kühlkessel durch einen auf den Bottich geschraubten Aufsatz ersetzt, durch den die Dämpfe in einen besondern Kondensationsapparat geführt werden, den Fig. 55 zeigt.

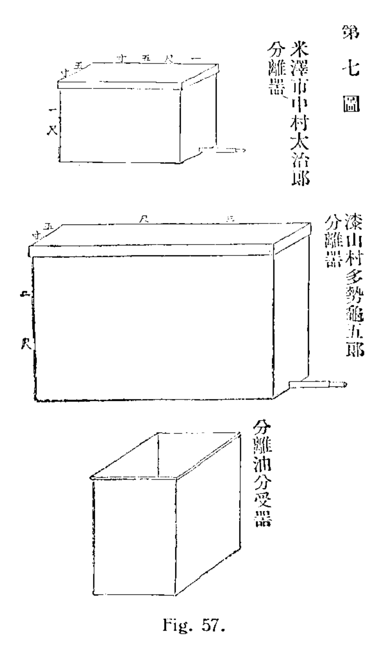


Fig. 57.

Blechkasten zur Abscheidung des Menthols.

Der Kühlwasser-Ein- und Austritt, ebenso der Dampfeintritt und die Ausflußöffnung des Kühlers sind durch Pfeile bezeichnet.

In der Abbildung Fig. 56 ist die Anordnung zweier Destillierapparate mit den dazu gehörigen Kühlern in der Fabrik von Sato in Hiroschima zu sehen.

Weitere Destillierapparate beschreibt Inouye, ferner T. Asahina[1]) (mit Abbildung) sowie Shinosaki[2]). Die Destillation einer Füllung dauert in der Regel 4 Stunden. Die Ölausbeute beträgt bei Kraut vom ersten Schnitt 1,07, vom zweiten 1,83 und vom dritten Schnitt 1,6 %. Die Werte schwanken natürlich und hängen sowohl von der Qualität wie von dem Trockenzustand der Blätter ab. Der zweite Schnitt ist immer der ergiebigste, beispielsweise liefert ein Feld, mit einem Ertrag von 300 lbs.

---

[1]) J. E. Gerock, Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen **23** (1896), 314.

[2]) *Loc. cit.*

Blättern beim ersten Schnitt, 800 lbs. Blätter beim zweiten und 600 lbs. beim dritten Schnitt. Von einem Acre erhält man etwa 5000 lbs. trockne Blätter, die etwa 80 lbs. (= 1,60 %) Öl geben[1]).

Abscheidung des Menthols. Das rohe Destillat, das noch alles Menthol[2]) enthält, wird von den Japanern „Torioroschi" genannt. Dieses wird in Blechkasten gefüllt, die, wie aus Fig. 57 ersichtlich ist, mit einem Abfluß versehen sind. Vier von diesen

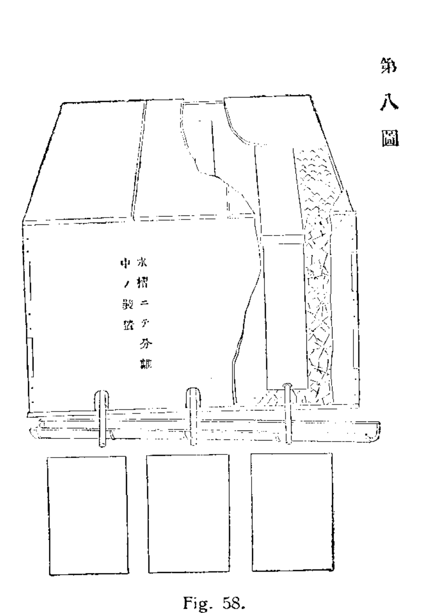


Fig. 58.
Anordnung der Kasten im Eisschrank.

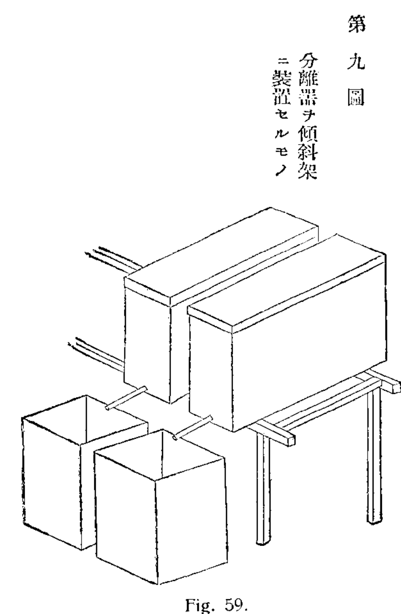


Fig. 59.
Abtropfen des Öls nach Entfernung der Kannen aus der Kältemischung.

Kasten werden in einen Eisschrank gestellt und in eine aus zerstoßenem Eis oder Schnee und Salz bestehende Kältemischung gepackt (siehe Fig. 58). Ist nach dreitägigem Stehen eine größere Menge auskristallisiert, so werden die Abflußröhren geöffnet, aus

[1]) Board of Trade Journal **79** (1912), 78; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 79.

[2]) Die Herstellung von „Pfefferminzcampher" ist beschrieben in der Einleitung einer Dissertation von M. Moriya, die im Jahre 1880 der Universität Tokyo vorgelegt wurde; der betreffende Teil der Dissertation wurde jedoch nicht veröffentlicht. Siehe auch Journ. chem. Soc. **39** (1881), 77; Jahresber. d. Chem. **1881**, 629.

denen man dann zwei Tage lang das Öl in einen leeren Kasten abtropfen läßt. Die das Menthol enthaltenden Blechkasten werden dann aus der Kältemischung genommen und derart auf ein Gestell gelegt, daß die Abflußöffnung nach unten geneigt liegt (Fig. 59), worauf das Abtropfen noch 2 bis 3 Tage lang bei Zimmertemperatur fortgesetzt wird. Bei Anwendung eines Eisschrankes kann die Abscheidung von Menthol zu jeder Jahreszeit vorgenommen werden, sie wird aber von den meisten Pfefferminzdestillateuren während der kalten Jahreszeit ausgeführt. Wenn sich das Menthol unter dem Einfluß der natürlichen Kälte ausscheidet, so steigt es in den Kästen an die Oberfläche und wird mittels eines Siebes abgeschöpft. Aus dem Torioroschi werden durchschnittlich 40 bis 50 % Menthol abgeschieden.

Das so erhaltene Menthol wird nochmals niedergeschmolzen und erstarren gelassen und durch Abtropfenlassen möglichst von anhaftendem Öl befreit und ist nun zum Verkauf fertig.

Der Versand des Menthols wie des entmentholisierten Öls (Oil) erfolgt in Blechbüchsen von 5 lbs. Inhalt; 12 Büchsen kommen, in einen zugelöteten Blechkasten verpackt, zusammen in eine Kiste.

Das Hokkaido-Öl scheidet beim Abkühlen etwa 42 % Menthol ab, während das aus den südlicher gelegenen Präfekturen Hiroschima und Okajama stammende Öl bei derselben Behandlung 48 bis 55 % Menthol ergibt[1]).

Die Zahl der Destillationsanlagen betrug im Jahre 1923 4411[2]).

Eigenschaften. Das normale japanische Öl bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, ölgetränkte Kristallmasse. In den Handel kommt das normale Öl (Unseparated), das aus lockeren Kristallen bestehende Rohmenthol (Crystals) und das von diesem getrennte flüssige Öl (Oil).

Das japanische Öl ist das billigste aller Pfefferminzöle, ist aber wegen seines bitteren Geschmacks nicht ohne weiteres für alle Zwecke verwendbar.

NORMALES ÖL. d_{24° 0,895 bis 0,902 (= d_{15° 0,900 bis 0,909); Erstp. etwa + 5 bis + 28°; α_D — 29 bis — 42°; n_{D20° 1,460 bis 1,463; S. Z. bis 2; Estermenthol 3 bis 6 %; Gesamtmenthol 69

[1]) Chemist and Druggist **108** (1928), 91.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 91.

bis 91 %; Menthon (1 Bestimmung) 21,5 %; löslich in 2 bis 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisiert zuweilen[1]).

FLÜSSIGES ÖL. $d_{15°}$ 0,895 bis 0,907; α_D —20° 20′ bis — 35°; $n_{D20°}$ 1,459 bis 1,463; S. Z. bis 2,0; Estermenthol 4 bis 15 %; Gesamtmenthol 46 bis 68 %, meist 48 bis 55 %; Menthon 21 bis 34 %; löslich in 2,5 bis 4 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisiert bisweilen.

Zur Unterscheidung des japanischen Pfefferminzöls von denen andrer Herkunft wird außer der auf S. 809 beschriebenen Farbreaktion mit Eisessig eine neue empfohlen, die folgendermaßen ausgeführt wird[2]): Man erwärmt 1 ccm Öl mit 0,5 g eines Gemisches von gleichen Teilen Paraformaldehyd und Citronensäure im Wasserbade und beobachtet bei japanischem Öl keine Verfärbung, während bei amerikanischen, englischen, italienischen und sächsischen Ölen eine Purpurfärbung eintritt. Vor der Farbreaktion mit konzentrierter Essigsäure hat diese neue Prüfung den Vorzug, schneller beendet zu sein.

Zusammensetzung. Japanisches Pfefferminzöl wurde 1876 von G. H. Beckett und A. Wright[3]) untersucht. Sie fanden nach der Entfernung des Menthols in dem beim Abkühlen flüssig bleibenden Teil vom Sdp. 210 bis 215° einen dem Borneol isomeren Körper $C_{10}H_{18}O$, der nichts anderes als Menthon (siehe Bd. I, S. 582) gewesen sein kann. In der zwischen 245 bis 255° siedenden Fraktion vermuteten sie eine Verbindung $C_{30}H_{50}O$, die nach ihrer Ansicht durch Wasserspaltung aus 3 Molekülen des Körpers $C_{10}H_{18}O$ entstanden war.

$$3\,C_{10}H_{18}O = C_{30}H_{50}O + 2\,H_2O.$$

Da diese Reaktion sehr wenig wahrscheinlich ist, so muß man annehmen, daß die Fraktion 245 bis 255° aus unreinem, mit Menthol vermischtem Sesquiterpen bestanden hat.

---

[1]) K. Ono gibt für natürliches japanisches Öl an: Gesamtmenthol 68 bis 85 %, Menthon 7 bis 18 %, Δ^1-Menthenon-(3) 2 bis 7 %, l-Limonen etwa 5 %. The Osaka Mainichi und The Tokyo Nichi Nichi vom 7. 6. **1930**

[2]) Perfum. Record **2** (1911), 275.

[3]) Journ. chem. Soc. **1876**, I. 3; Jahresber. d. Chem. **1876**, 397.

Von Terpenen enthält das Öl l-Limonen, dessen bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid von Y. Murayama[1]) aus einer Fraktion mit $[\alpha]_D - 58,51°$ und von Schimmel & Co.[2]) aus einer solchen mit $\alpha_D - 84°27'$ erhalten worden ist. Phellandren war nicht nachweisbar[1]).

Im Vorlauf des Öls ist auch ein Alkohol enthalten, der von Schimmel & Co.[2]) als Äthyl-n-amylcarbinol erkannt worden ist.

Eine Fraktion von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8521, $\alpha_D - 52°26'$, $n_{D20°}$ 1,45991, wurde mit Phthalsäureanhydrid behandelt. Der aus dem Phthalat zurückgewonnene Alkohol zeigte die Konstanten: Sdp. 56° (3,5 mm), $d_{15°}$ 0,8279, $\alpha_D + 6°17'$, $n_{D20°}$ 1,42775. Nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck hatten sich die Eigenschaften kaum geändert: Sdp. 178,5 bis 179,5°, $d_{15°}$ 0,8276, $\alpha_D + 6°26'$, $n_{D20°}$ 1,42755. Das α-Naphthylurethan des Alkohols schmolz bei 81 bis 82°. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure bildete sich ein Keton, das nicht mit Bisulfit reagierte. Das aus dem Semicarbazon (Smp. 117°) regenerierte Produkt hatte die Eigenschaften: Sdp. 170°, $d_{15°}$ 0,8255, $\alpha_D + 0°22'$, $n_{D20°}$ 1,41556. Außer der geringen optischen Aktivität, die von einer minimalen Verunreinigung herzurühren scheint, hatte das Keton die Konstanten des Äthyl-n-amylketons (Semicarbazon, Smp. 117 bis 117,5°). Hierdurch war bewiesen, daß in dem Alkohol d-Äthyl-n-amylcarbinol, $C_2H_5CH(OH)C_5H_{11}$, vorlag.

Bei der weiteren Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure entstand n-Capronsäure.

Der Vergleich mit dem von Schimmel & Co.[3]) synthetisch aus n-Capronaldehyd und Äthylmagnesiumjodid erhaltenen Äthyl-n-amylcarbinol bestätigte die Identität beider.

Neben dem gewöhnlichen l-Menthol enthält das japanische Pfefferminzöl ein isomeres in ganz kleinen Mengen, das von den Entdeckern Neomenthol (siehe Bd. I, S. 472) genannt worden ist. R. H. Pickard und W. O. Littlebury[4]) hatten von Schimmel & Co. eine Fraktion von japanischem Pfefferminzöl erhalten, die soviel wie möglich von Menthol befreit war, und die nach Wegnahme des Vor- und Nachlaufs mit der gleichen Menge Benzoylchlorid erwärmt worden war. Nachdem die Re-

[1]) Yakugakuzasshi **307** (1910), 141; Journ. de Pharm. et Chim. VII. **1** (1910), 549.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 100.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 79. Später haben R. H. Pickard und J. Kenyon (Journ. chem. Soc. **103** [1913], 1923) noch eine andre Synthese des Äthyl-n-amylcarbinols beschrieben.

[4]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 109.

aktion beendet und die Salzsäure durch Schütteln mit Sodalösung entfernt war, wurden Menthon und andre flüchtige Substanzen mit Wasserdampf abdestilliert. Die zurückbleibenden Ester lieferten bei der Verseifung ein Alkoholgemisch, aus dem eine Fraktion von den Eigenschaften: Sdp. 80 bis 82° (4 mm), $d_{15°}$ 0,9032, α_D − 8°48′ (Mentholgehalt etwa 90 %) erhalten wurde.

Diese Mentholfraktion führten die Autoren in das saure Phthalat über, das bei 140 bis 143° schmolz und $[\alpha]_D + 4{,}58°$ zeigte. Der Ester wurde 28 mal aus 95 %iger Essigsäure umkristallisiert und schmolz sodann bei 141 bis 144°, während die spezifische Drehung + 57,16° (in Chloroformlösung) betrug. Mit d-Neomenthylphthalestersäure gemischt, schmolz der Ester bei 142 bis 144°. Der aus dem Ester regenerierte Alkohol lieferte bei der Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung l-Menthon ($[\alpha]_D$ − 28,33°).

Pickard und Littlebury hatten das Neomenthol vorher neben Hexahydrothymol erhalten, als sie Thymol nach der Methode von Sabatier und Senderens reduzierten. Der Vergleich des so gewonnenen Alkohols mit dem natürlichen zeigte, daß derselbe Körper vorlag.

Ein weiterer, wenn auch unwesentlicher Bestandteil des japanischen Öls ist das Δ^1-Menthenon-(3)[1]. Schimmel & Co.[2] isolierten das Keton durch die Sulfitverbindung, aus deren Lösung sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther die nicht an Natriumsulfit gebundenen Produkte entfernten und dann mit Kalilauge das Keton in Freiheit setzten. Das auf diese Weise erhaltene Rohketon besaß folgende Eigenschaften: Sdp. 101 bis 103° (7,5 mm), $d_{15°}$ 0,9387, α_D + 0° 30′, $n_{D20°}$ 1,48675. Das durch mehrmaliges Fraktionieren gereinigte Keton hatte: Sdp. 235 bis 237° (752 mm), $d_{15°}$ 0,9382, $d_{20°}$ 0,9343, α_D + 1° 30′, $n_{D20°}$ 1,48441, Mol.-Refr. gefunden 46,58, berechnet f. $C_{10}H_{16}O/_1$ 45,82.

Eigenschaften und Verbindungen des Menthenons siehe Bd. I, S. 581.

In den zwischen 250 und 310° siedenden Anteilen findet sich, wie H. Walbaum[3] zeigte, der durch einen charakteristischen,

[1] O. Wallach, Liebigs Annalen **362** (1908), 272.
[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 79.
[3] Journ. f. prakt. Chem. II. **96** (1918), 245.

äußerst anhaftenden Geruch ausgezeichnete Phenylessigester des β,γ-Hexenols.

Bei der Verseifung dieser Fraktionen mit alkoholischem Kali wurden Phenylessigsäure und Hexylenalkohol erhalten.

Die nähere Untersuchung des Alkohols zeigte, daß er nicht das von Curtius und Franzen in den grünen Blättern zahlreicher Pflanzen aufgefundene α,β-Hexenol ist, sondern das isomere β,γ-Hexenol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Die Lage der Doppelbindung ergab sich aus der Oxydation, die einerseits mit Kaliumpermanganat zur Propionsäure, andrerseits mit Chromsäure zur α,β-Hexylensäure führte. Letztere war in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Fittig durch Umlagerung der Doppelbindung beim Verseifen des durch die Oxydation zuerst sich bildenden β,γ-Hexylensäurehexenylesters entstanden.

Das β,γ-Hexenol addiert zwei Atome Brom und hat folgende Konstanten: Sdp. 55 bis 56° bei 9 mm, 156 bis 157° bei mittlerem Atmosphärendruck, $d_{15°}$ 0,8508, α_D — 0° 10′, $n_{D20°}$ 1,48030.

Der Geruch des Alkohols erinnert in großer Verdünnung an Gras und frisches Laub.

Von dem aus dem japanischen Pfefferminzöl gewonnenen Hexenol wurden folgende Derivate hergestellt:

Phenylessigsäurehexenylester $C_{14}H_{18}O_2$. Sdp. 135 bis 136° bei 4 mm, 299° bei 760 mm, $d_{15°}$ 1,000, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,49810. — Benzoesäurehexenylester $C_{13}H_{16}O_2$. Sdp. 134 bis 135° bei 6 mm, $d_{15°}$ 1,0083, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,50560. — Hexenylacetat $C_8H_{14}O_2$. Sdp. 75 bis 76° bei 23 mm, $d_{15°}$ 0,9077, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,42355. — Hexenylformiat $C_7H_{12}O_2$. Sdp. 66° bei 35 mm, $d_{15°}$ 0,9149, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,42685. — Hexenyl-α-naphthylurethan $C_7H_{19}O_2N$. Smp. 70 bis 71°. — Hexenylphthalestersäure $C_{14}H_{16}O_4$, flüssig, ein gut kristallisierendes Silbersalz bildend vom Schmelzpunkt 126°.

Zum weiteren Beleg der primären Natur des Alkohols ist das β,γ-Hexenol durch Reduktion in den normalen primären Hexylalkohol (Hexanol) übergeführt worden[1]).

500 g β,γ-Hexenol (Sdp. 55 bis 56° [9 mm]; $d_{15°}$ 0,08508; α_D — 0° 10′; $n_{D20°}$ 1,48030) wurden mit Wasserstoff und Nickelkatalysator reduziert und nahmen etwa 125 Liter Wasserstoffgas auf, ein Quantum, das für die Sättigung einer Doppelbindung erforderlich ist.

---

[1]) H. Walbaum und A. Rosenthal, Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 205.

Der entstandene Alkohol hatte den Geruch des normalen Hexylalkohols und folgende Konstanten: Sdp. 57° (7 mm), $d_{15°}$ 0,8237, $n_{D20°}$ 0,41755. Als Konstanten für den käuflichen normalen Hexylalkohol wurden ermittelt: Sdp. 59° (7 mm), $d_{15°}$ 0,8287, $n_{D20°}$ 1,41905. Der durch Reduktion aus β,γ-Hexenol erhaltene Hexylalkohol bildete mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan, das sich aus Petroläther in großen Kristallen vom Smp. 42 bis 43° abschied. Das gleiche Phenylurethan entstand aus dem zum Vergleich herangezogenen käuflichen Hexylalkohol. Die Mischprobe beider Urethane schmolz ebenfalls bei 42 bis 43°.

Die weitere Untersuchung der Säuren, die bei der Verseifung der hochsiedenden Ester des japanischen Pfefferminzöls erhalten werden, hat ergeben[1], daß der sich kristallinisch abscheidenden Phenylessigsäure noch beträchtliche Mengen flüssiger Säuren beigesellt sind, die zum Teil durch einen starken tierischen Geruch auffallen und in dem Öl an Hexenol und Menthol gebunden vorkommen.

Nach Abschleudern der Phenylessigsäure wurde das flüssige Säuregemisch wiederholt fraktioniert. Ein bei 98° (5 mm) siedender Anteil erstarrte und lieferte nach dem Umkristallisieren aus 20%igem Methylalkohol Kristalle vom Smp. 34 bis 35°. Die Titration der Säure ergab die Säurezahl 488,6. Berechnet für $C_6H_{10}O_2$ S. Z. 491,7. Analyse des Silbersalzes der Säure: Gefunden Ag 49,07 und 48,96 %, berechnet Ag 48,82 %.

Es liegt somit eine Hexensäure vor, die, wie sich beim Bromieren der Säure zeigte, mit α,β-Hexensäure identisch ist.

1,42 g Säure wurden in 9 g Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Abkühlung der Lösung mit 1,86 g Brom in 11 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Das nach Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleibende Bromid hatte nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 72 bis 73° in Übereinstimmung mit der Angabe für den Schmelzpunkt der α,β-Dibromcapronsäure von R. Fittig und C. F. Baker[2]).

Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Tierkohle nahmen 11,4 g der Hexensäure 2250 ccm Wasserstoff auf; berechnet 2240 ccm. Die entstandene Capronsäure destillierte bei 206°; ihr Ammoniumsalz gab beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° ein Säureamid vom Smp. 100°. Die Mischprobe mit Capronamid schmolz ebenfalls bei 100°.

Die synthetische Darstellung der α,β-Hexensäure bestätigte deren Identität mit der natürlichen.

[1]) H. Walbaum und A. Rosenthal, Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 205.

[2]) Liebigs Annalen **283** (1894), 121.

Einer Lösung von 100 g Malonsäure in 160 g Pyridin wurden 75 g n-Butyraldehyd zugesetzt[1]. Das Reaktionsprodukt bildete erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine klare Lösung, die nach dem Erkalten mit Salzsäure gesättigt und ausgeäthert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurden sodann durch Ausschütteln mit Sodalösung 46 g α,β-Hexensäure vom Sdp. 103° (6 mm) gewonnen. Der Äthylester der Säure entstand in 60 %iger Ausbeute beim Kochen der Säure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure; Sdp. 56° (6 mm).

Die aus dem Ester durch Verseifung zurückgewonnene α,β-Hexensäure hatte den gleichen Schmelzpunkt wie die aus dem japanischen Pfefferminzöl isolierte Säure. Ein Gemisch beider Säuren schmolz ebenfalls bei 34 bis 35°.

In den höher siedenden Fraktionen des Säuregemisches finden sich noch weitere teils gesättigte, teils ungesättigte Fettsäuren, deren genaue Untersuchung noch zurückgestellt werden mußte.

Aus den bis 160° (4 mm) siedenden Teilen wurde bei der Veresterung mit Methylalkohol ein Methylester von folgenden Konstanten erhalten: Sdp. 112 bis 113° (4 mm), $d_{15°}$ 0,9719, $n_{D20°}$ 1,44129, S. Z. 0, E. Z. 280, berechnet für $C_{10}H_{21}COOCH_3$ E. Z. 280,29. Die Fraktion enthält demnach eine Säure $C_{11}H_{22}O_2$.

Ferner konnte durch mehrmaliges Fraktionieren eine bei 156 bis 157° (4 mm) siedende flüssige Säure abgetrennt werden. Volumetrisch ermittelt, war ihr Äquivalentgewicht 195; berechnet auf $C_{12}H_{18}O_2$ 194,14. Die Analyse des Silbersalzes der Säure führte ebenfalls zu Werten, die dieser Formel entsprechen.

Eine bei 170 bis 180° (4 mm) siedende Fraktion erstarrte zu einem Kristallbrei. Die Titration der aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Säure ergab das Äquivalentgewicht 237; berechnet auf $C_{15}H_{24}O_2$ 236,19.

Es war auffallend, daß keine der isolierten Säuren den gesuchten Bockgeruch zeigte, dieser vielmehr beim fortgesetzten Fraktionieren zu verschwinden schien.

In einem Öl, das durch Kohobation des bei der Destillation einer in Nordamerika gewachsenen japanischen Minze erhaltenen Wassers gewonnen worden war, wies R. E. Kremers[2] als Hauptbestandteil Pulegon (Bisnitroso-Pulegon, Smp. 83°) nach, während Menthol nicht darin gefunden werden konnte, was sehr auffallend ist. Auch enthielt ein Öl von einer in Wisconsin gezogenen

---

[1]) Vgl. V. J. Harding und Ch. Weizmann. Δ^1-Nonylenic Acid. Journ. chem. Soc. **97** (1910), 301.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 834.

japanischen Pfefferminze[1]) Pulegon in großen Mengen, während von andern Bestandteilen nur l-Limonen zu identifizieren war. Diese Befunde lassen vermuten, daß die Öle von einer andern Pflanze als von *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. oder *M. arvensis* var. *piperascens* Holmes herrührten.

ENGLISCHES ODER MITCHAM-PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. In England werden zwei Sorten Pfefferminze angebaut, die grünstengelige „White mint" und die „Black mint", deren Stengel einen rötlichen Schein hat. Diese ist nach den Untersuchungen von A. und E. G. Camus[2]) als *Mentha piperita* var. *officinalis* forma *rubescens* Camus, jene als *M. piperita* var. *officinalis* forma *pallescens* Camus zu bezeichnen.

Kultur. Der Anbau der Pfefferminze in England geschieht auf ähnliche Weise, wie dies in Nordamerika und in Japan der Fall ist[3]). Auch hier wird das Kraut aus Wurzeln, nicht aus Samen gezogen. Nachdem das Land bearbeitet und im Winter gedüngt ist, werden die Pflanzen im Mai eingesetzt. Die Pflanzung bleibt 4 bis 5 Jahre bestehen; die beste Ausbeute liefert sie im zweiten Jahre. Nach dem vierten bis fünften Jahre ist das Land einige Jahre zur Bestellung mit Minze nicht geeignet[4]). Die Ernte findet jährlich einmal statt und beginnt gewöhnlich in der dritten Augustwoche. Das Kraut wird etwas getrocknet und in Matten eingeschlagen zur Destillationsanlage gebracht.

Pfefferminzölkultur und Öldestillation haben ihren Sitz in den Grafschaften Kent, Surrey, Hertfordshire, Suffolk, Cambridgeshire und Lincolnshire, in der Umgebung der Ortschaften Mitcham, Waddon, West Croydon, Wallington, Carshalton, Ewell, Dorking, Leatherhead, Caterham, Chelsfield, Elsenham, Long Melford, Hitchin und Market Deeping. Die zuletzt genannten drei Orte bilden gegenwärtig mit Mitcham zusammen das Hauptzentrum

---

[1]) G. C. Jenison u. R. E. Kremers, ebenda **14** (1925), 495.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 3.

[3]) Über die Kultur der englischen Pfefferminze vgl. The Chemists' and Druggists' Diary **1908**, 237. — Umney, Perfum. Record **1** (1910), 292. — W. A. Bush, Americ. Perfumer **8** (1913), 122. — A. C. Blackall, Americ. Perfumer **19** (1924), 663.

[4]) Journal of the Board of Agriculture **15** (1908), Nr. 5; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 96.

der Industrie[1]). Die mit Pfefferminze bebaute Gesamtfläche in den Mitchamdistrikten wurde früher auf 450 bis 500 Acres geschätzt. J. Ripert[2]) gibt dafür 1924 500 bis 1000 Acres (200 bis 400 ha) an, während A. H. Hoare[3]) 1923 berichtet, daß bei Mitcham die bebaute Fläche gegen früher auf die Hälfte zurückgegangen ist. Es scheint darüber keine amtlichen statistischen Aufzeichnungen zu geben, ebensowenig über die Gesamtproduktion an Öl, die 5000 kg nicht übersteigen soll.

Destillation. Es wird zum Teil noch mit der alten, mit direktem Feuer geheizten Blase gearbeitet, meist aber jetzt mit großen, mit Dampf betriebenen Destillierapparaten[4]), die $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Tonnen Kraut aufzunehmen vermögen. Eine Destillation dauert gewöhnlich 5 Stunden, doch geht die Hauptmenge des Öls in den ersten 2 Stunden über.

Ein Acre liefert 4 bis 6 Tonnen Kraut. Aus einer Tonne erhält man $2^1/_2$ bis 6 lbs. Öl. Die Angaben über die Ölausbeute von 1 Acre schwanken zwischen 10 und 30 lbs. Nach H. J. Henderson[5]) geben Pflanzen, die an freien, sonnigen Orten wachsen, bedeutend mehr Öl als solche, die von feuchten, schattigen Stellen geerntet sind. Im ersten Fall wurde aus frischem Kraut 0,409 %, im zweiten nur 0,1 % Öl erhalten.

Eigenschaften. Das englische Öl, meist als Mitcham Pfefferminzöl bezeichnet, wird wegen seines feinen Aromas und Geschmacks sehr hoch geschätzt. Da jetzt in andern Ländern ebenso gute Öle hergestellt werden, hat das englische seine frühere, alles überragende Stellung eingebüßt. $d_{15°}$ 0,901 bis 0,912; α_D —21 bis —33°; $n_{D20°}$ 1,460 bis 1,463; S. Z. bis 1,6; Estermenthol 3 bis 21 % (3 bis 8 % bei Ölen der weißen und 13 bis 21 % bei Ölen der schwarzen Minze); Gesamtmenthol 48,5 bis 68 %; Menthon 9 bis 12 % (nur wenige Bestimmungen!); löslich in 2 bis 3,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung ist in vereinzelten Fällen mehr oder weniger opal bis trübe.

[1]) Blackall, *loc. cit.*
[2]) Perfum. Record 15 (1924), 181.
[3]) Ebenda 14 (1923), 297.
[4]) Vgl. J. C. Shears, Perfum. Record 1 (1910), 96.
[5]) Chemist and Druggist 79 (1911), 216.

Aus Pfefferminzpflanzen (Black mint aus Mitcham), die in Süd-Irland bei Cork angepflanzt worden waren, gewannen J. Reilly und J. Taylor[1]) ein Öl mit folgenden Konstanten: d_{20° 0,903, α — 19,5°, n 1,4631, löslich in 2,3 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 0,49, Menthylacetat 3,27 %, Gesamtmenthol 66,2 %. Die Verfasser erklären den niedrigen Estergehalt des Öls damit, daß die Pflanzen an ziemlich schattigen Stellen wuchsen.

Zusammensetzung. F. A. Flückiger und F. B. Power[2]) isolierten aus englischem Pfefferminzöl zwei linksdrehende Terpene vom Sdp. 165 bis 170° (Gemisch von Pinen und Phellandren?) und von 173 bis 176° (Gemisch von Phellandren und Limonen?), sowie ein zwischen 255 bis 260° siedendes, rechtsdrehendes Sesquiterpen (wahrscheinlich Cadinen). J. C. Umney[3]) wies Phellandren durch die Nitritreaktion nach und konstatierte, daß die mit Menthol zu Estern verbundenen Säuren dieselben sind wie beim amerikanischen Öl, nämlich Essigsäure und Isovaleriansäure.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei einer genauen Untersuchung des englischen Öls auch ein großer Teil der im amerikanischen oder japanischen Pfefferminzöl vorkommenden Verbindungen aufgefunden werden würde.

Verfälschung. Nach einer Notiz des „Chemist and Druggist"[4]) kam in England unter der Bezeichnung „Englisches Pfefferminzöl, in England ausschließlich aus in England angebauter Pfefferminze destilliert", ein Produkt zum Preise von 19 s. pro lb. — echtes englisches Öl kostet 75 bis 80 s. pro lb. — auf den Markt, das sich nach Konstanten und Geruch als entmentholisiertes japanisches Pfefferminzöl erwies.

FRANZÖSISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft und Kultur. In Frankreich wird Pfefferminze zur Ölgewinnung im Département Alpes-Maritimes bei Grasse, Cannes, Vence, Cagnes, Pegomas, Mandelieu, Opio, Milly, Sens und bei Villeneuve-Loubet, einem Ort, der als Hauptzentrum der Kultur

[1]) Perfum. Record **17** (1926), 469.
[2]) Pharmaceutical Journ. III. **11** (1880), 220. — Arch. der Pharm. **218** (1881), 222.
[3]) Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 123 und **57** (1896), 103.
[4]) Chemist and Druggist **109** (1928), 757.

zu betrachten ist[1]), angebaut; ferner im Département Basses-Alpes bei Entrevaux, Barrême und Castellane, in Var bei Fayence und in Haute-Garonne bei Revel am Montagne noir. Bedeutende Kulturen finden sich in Vaucluse[2]) Auch im Département Seine-et-Oise wird nach A. Chiris[3]) Pfefferminze gebaut.

Anleitungen für die französische Pfefferminzkultur, die sich ursprünglich auf den Grasser Bezirk beschränkte, geben L. Belle[4]) sowie A. Rolet[5]), D. Coste[6]), E. Autran und L. Fondart[7]) und J. Ripert[8]).

In Frankreich wird jetzt allgemein der Anbau von englischen Pfefferminzpflanzen bevorzugt. Bei Grasse werden von Roure-Bertrand Fils[9]) sowohl die weiße Minze, *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *pallescens* Camus, als auch die schwarze oder rote Minze, *M. piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *rubescens* Camus, kultiviert, während in Vaucluse nur die letztgenannte Abart gezogen wird. Gegenwärtig ist aber die weiße Minze wegen der zu geringen Ausbeute fast ganz wieder verschwunden.

Nach D. Coste *(loc. cit.)* werden die Pfefferminzpflanzen auf guten Böden bis zu 75 bis 90 cm hoch, und es kann der Ertrag pro ha 15000 bis 20000, auf weniger guten Böden 10000 bis 15000 kg frisches Kraut betragen. A. Chiris[3]) erntete bei Versuchspflanzungen vom Hektar 22224 und 27100 kg frisches Kraut. Die Ausbeute an Kraut soll um so besser sein, je weiter die Kulturen nach Süden liegen (Ripert). An Öl werden aus dem frischen Kraut 0,2 bis 0,57 % gewonnen.

Den Einfluß der mineralischen Zusammensetzung (Stickstoff, Phosphorsäure und Kalium) des Bodens auf angebaute franzö-

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1906**, 34.

[2]) Zacharewicz, Parfum. moderne **15** (1922), 42.

[3]) Les Parfums de France **1925**, 151; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 87.

[4]) Journ. Parfum. et Savonn. **20** (1907), 80; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 72.

[5]) Parfum. moderne **7** (1914), 73.

[6]) Ebenda **11** (1918), 137; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 40.

[7]) Office régionale agricole du midi **1923**, Nr. 7, S. 1; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 66, 133.

[8]) Perfum. Record **15** (1924), 181; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 60. — Office nat. des matières prem. vég. pour la drog. et la parf., Paris **1926**, Nr. 22; Bull. Imp. Inst. **24** (1926), 260; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 82.

[9]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 11.

sische und englische Pfefferminze untersuchten H. und H. Deel[1]). Es zeigte sich, daß zur Erzielung bester Ausbeuten an Kraut französische Pfefferminze eine andre Zusammensetzung des Düngers verlangte als englische Pfefferminze. Auf den Prozentgehalt der Pflanzen an Öl hatte die Zusammensetzung der Düngung (innerhalb der Versuchsgrenzen) geringen, auf den Gehalt des Öls an Menthol sichtlichen Einfluß. Mit einer guten Ausbeute an Kraut ging stets ein hoher Gehalt an Menthol parallel. Angaben über zweckmäßige Düngung macht auch A. Chiris[2]).

Über die Bildung des ätherischen Öls in der französischen Pfefferminze siehe S. 793.

Gewinnung. In Frankreich gewinnt man nach J. Ripert[3]) das Pfefferminzöl aus den frischen Pflanzen. Man glaubt so ein frischeres Bukett und Aroma des Öls zu erzielen, als wenn man, wie in England und Amerika, welkes oder getrocknetes Material verwendet. Auch bedient man sich in Frankreich — angeblich mit Vorteil — der Wasserdestillation, wobei die dekantierten Destillationswässer wieder in die Blase zurückgegeben werden. Die Destillation mit direktem Dampf soll 10 bis 20 % geringere Ausbeuten eines 5 bis 10 % weniger Menthol enthaltenden Öls liefern (?).

Eigenschaften. d_{15° 0,910 bis 0,927; α_D −5 bis −35°; n_{D20° 1,462 bis 1,471; S. Z. bis 1; Estermenthol 4 bis 21 %; Gesamtmenthol 45 bis 70 %; Menthongehalt 17,4 %[4]); löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Mehrzusatz meist Opalescenz bis Trübung; manche Öle lösen sich schon in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Die Eigenschaften der Öle von 2 verschiedenen, in Südfrankreich gebauten Varietäten sind von Roure-Bertrand Fils[5]) festgestellt worden. Was botanisch hier unter der Bezeichnung „Gewöhnliche Pfefferminze" zu verstehen ist, geht aus der Veröffentlichung nicht deutlich hervor. Die „Rote Pfefferminze" ist *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* forma *rubescens* Camus.

---

[1]) Bull. Soc. chim. III. **27** (1902), 221.

[2]) Les Parfums de France **1925**, 151; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 87.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Eine Bestimmung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[5]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 39.

	Gewöhnliche Pfefferminze		Rote Pfefferminze	
d_{15°	0,9191	0,9184	0,9170	0,9136
α_D	— 10° 54′	— 8° 2′	— 16° 38′	— 13° 44′
Löslichkeit in 80 %igem Alkohol	1 Vol., dann Trübung	—	1 Vol., dann Trübung	—
S. Z.	0,8	0,8	1,0	1,2
E. Z.	40,5	31,7	18,9	17,5
Menthylacetat . . .	14,3 %	11,2 %	6,7 %	6,2 %
E. Z. nach Actlg. . .	160,8	169,1	180,2	185,6
Gesamtmenthol . .	50,9 %	53,9 %	58,0 %	60,0 %
Freies Menthol . . .	39,6 %	45,1 %	52,8 %	55,1 %
Menthongehalt . . .	7,3 %	—	16,8 %	—

Das Öl der weißen Pfefferminze hat einen niedrigeren Menthol- und höheren Estergehalt als das der schwarzen Art. Einige im Jahre 1926 aus der schwarzen und aus der weißen Art gewonnene Öle[1]) hatten die Konstanten: d_{15° 0,901 bis 0,915 und 0,912 bis 0,921, α — 17 bis — 29° und — 12 bis — 22°, Ester (als Menthylacetat berechnet) 3 bis 6 % und 8 bis 14 %, Gesamtalkohole ($C_{10}H_{20}O$) 48 bis 59 % und 35 bis 48 %, löslich in 4 bis 5 Vol. 70 %igen, oft in 6 bis 8 Vol. 65 %igen Alkohols und in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, manchmal in 70 %igem Alkohol.

Hand in Hand mit den krankhaften äußerlichen Veränderungen, die durch Insektenstiche an den als Menthe basiliquée (siehe S. 800) bekannten Pflanzen hervorgerufen werden, geht eine Änderung der Eigenschaften und der Zusammensetzung des ätherischen Öls, indem das spezifische Gewicht steigt, die sonst bestehende Linksdrehung in Rechtsdrehung verkehrt wird und der Mentholgehalt nicht unbeträchtlich sinkt. d_{15° 0,924 bis 0,935; α_D + 4 bis + 7°; n_{D20° 1,471 bis 1,473; Estermenthol 8 bis 11 %; Gesamtmenthol 40 bis 42 %.

Zusammensetzung. Durch fraktionierte Destillation des verseiften französischen Pfefferminzöls haben Roure-Bertrand Fils[2]) folgende Bestandteile abscheiden und kennzeichnen können: 1. Isovaleraldehyd (Ammoniakverbindung, Smp. 56 bis 58°). 2. Isoamylalkohol (Sdp. 132; Oxydation zu Isovaleraldehyd). Ob der Alkohol frei oder als Ester vorhanden ist, ist noch nicht

[1]) Ripert, *loc. cit.*
[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1909**, 40.

festgestellt. 3. l-α-Pinen (Sdp. um 155°; Nitrosochlorid, Smp. 102 bis 103°). 4. Δ^3-p-Menthen (nicht bestimmt nachgewiesen). 5. Cineol. 6. l-Menthol. 7. d-Menthon. Nach einer früheren Mitteilung derselben Firma[1]) enthält das Öl Essigsäure- und Valeriansäureester.

ITALIENISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft und Gewinnung. Die Pfefferminzpflanze ist im 18. Jahrhundert aus England in die Lombardei eingeführt worden, und um 1800 begann man dort sorgfältig ausgesuchte Minzenarten zu kultivieren[2]). Die heute gebauten Sorten sind: die einheimische „Piemonteser aufrechte Art" oder *Mentha piperita piemontese*[3]), die häufig unter Krankheiten, besonders dem Rost leidet, „die englische" oder „Italo-Mitcham", die reicher an Blättern und ätherischem Öl ist und in Pancalieri zuerst angebaut wurde, und die „Verbesserte von Erfurt", die Pfarrer Agnelli einführte. Von den englischen Mitcham-Pflanzen benutzte man zur Kultur sowohl die der weißen[4]), als auch die der schwarzen Varietät[5]). Nach G. Micheletti[3]) soll das Öl der Piemonteser Sorte im Geschmack und Aroma feiner sein, weshalb es gern in der Likör- und Zuckerwarenindustrie verwendet wird, während P. Rovesti[6]) es als weniger lieblich und fein, aber als kräftiger im Aroma bezeichnet.

Zur Kultur werden im Frühjahr, nachdem die ersten Triebe etwa 15 cm hoch heraus sind, die Wurzeln auseinander gerissen und die Stücke in einer Entfernung von 10 cm in Reihen, die 12 bis 15 cm Abstand haben, einzeln gepflanzt. Alle 2 Jahre wird das Feld erneuert. Die Ernte findet im August statt.

Die größten Kulturen befinden sich in der Provinz Turin, weniger umfangreiche in der Provinz Padua[7]), und neuerdings

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils März **1900**, 17. — Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 117.

[2]) G. Borghesani, Über Kultur, Ernte und Verarbeitung der Pfefferminze in Italien. Aus dem Italienischen übersetzt von J. Bergold u. K. Boshart, Heil- und Gewürzpfl. **12** (1929), 1.

[3]) Profumi italici **3** (1925), 167.

[4]) W. S. Flick, Perfum. Record **2** (1911), 136.

[5]) Parfum. moderne **3** (1911), 116.

[6]) Profumi italici **3** (1925), 171.

[7]) Bellini, Rivist. ital. delle ess. e dei prof. Nach Parfum. française **2** (1920), 12.

sind solche auch in der Provinz Ferrara[1]) angelegt worden, wo der Grund und Boden billiger ist. Ein Versuch, englische Pfefferminzpflanzen in Messina zu bauen, wurde bald wieder aufgegeben[2]).

Zur Ölgewinnung[3]) wendet man neben der Wasserdampfdestillation auch noch die Destillation über direktem Feuer an. Die wesentlichsten Destillationsanlagen finden sich außer in Pancalieri in Savigliano, Racconigi, Carmagnola, Vigone, Polonghera, ferner in Lombriasco, Cavallermaggiore, Virle, Fraschero di Carmagnola, Faule. Man gewann in den Jahren 1924, 1925 und 1926 120000, 180000 und 550000 dz Kraut und hieraus 25000, 40000 und 122000 kg Öl. Nach dieser außergewöhnlich reichen Ernte ist die Produktion in den Jahren 1927 bis 1929 stark zurückgegangen. 1929 soll sie 60000 kg betragen haben[4]). Über die Ein- und Ausfuhr Italiens an Pfefferminzöl siehe S. 806.

Eigenschaften. An italienischen Handelsölen sind im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet worden. d_{15° 0,902 bis 0,926; α_D — 2° 30′ bis — 27°, seit 1910 nicht unter — 12° 51′; n_{D20° 1,462 bis 1,470; S. Z. bis 0,6; Estermenthol 2,9 bis 10,4 %; Gesamtmenthol 43 bis 67 %; Menthon 8 bis 29,4 %; löslich in 3 bis 7 Vol. 70 %igen Alkohols, bei Mehrzusatz meist Opalescenz bis Trübung.

Für die in Italien gewonnenen Pfefferminzöle führt P. Rovesti[5]) folgende Konstanten an:

	Italo-Mitcham-Öl				Piemonteser Öl
kultiviert in	Piemont	Vallecrosia	Todi	Fondi	Piemont
Ausbeute	0,23 bis 0,27 %	0,32 %	0,3 %	0,34 %	0,2 %
d_{15°	0,904 bis 0,916	0,9146	0,9251	0,9251	0,912
α_{D15°	— 19,7 bis — 23,2°	— 26,6°	— 17,3°	18,6°	— 16,3°
n_D	1,4631 bis 1,4660	1,4668	1,4648	1,4668	1,4629
lösl. in 70%igem Alk.	2,3 bis 3,2 Vol.	2,8 Vol.	4,9 Vol.	2,4 Vol.	3,8 Vol.
E. Z.	9,3 bis 31,7	50,3	21,1	44,9	29,8
V. Z. nach Actlg. .	166,1 bis 188,5	233,3	162,2	207,2	160,5
freies Menthol . .	47,5 bis 56,9 %	59,09 %	43,7 %	51,47 %	40,37 %
Gesamtmenthol . .	51,7 bis 59,5 %	73,6 %	49,8 %	64,4 %	48,9 %
Menthon	10,7 bis 15,1 %	6,8 %	—	10,4 %	13,2 %

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1930**, 65.

[2]) Perfum. Record **2** (1911), 13.

[3]) Über die Ausbeuten siehe unter „Eigenschaften".

[4]) Perfum. Record **20** (1929), 491.

[5]) Profumi italici **3** (1925), 171.

Ein nur aus Blüten gewonnenes italienisches Öl verhielt sich folgendermaßen[1]: $d_{15°}$ 0,9317, $\alpha_D + 19° 11'$, $n_{D20°}$ 1,47181, S. Z. 0, Estermenthol 2,1 %, Gesamtmenthol 29,2 %, Menthon 25,0 %, trübe löslich in etwa 9 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1,4 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols. Das Öl hatte ein sehr feines Aroma. Ähnlich verhielt sich ein vor Jahren von E. Charabot und A. Hébert[2]) aus Inflorescenzen destilliertes Öl: $\alpha_D + 19° 44'$, Estermenthol 5,5 %, Gesamtmenthol 21,1 %, Menthon 21,7 %. Blätter und Stengel derselben Pflanzen gaben linksdrehendes Öl: $\alpha_D - 12° 40'$, Estermenthol 14,3 %, Gesamtmenthol 46,0 %.

Das Öl der oben erwähnten, in Messina kultivierten Pfefferminze ist von J. C. Umney und C. T. Bennett[3]) untersucht worden. Bemerkenswert sind die Unterschiede der zu verschiedenen Zeiten destillierten Öle. Das vom ersten (Juli-)Schnitt erzielte Öl (Ausbeute 0,4 %) verhielt sich folgendermaßen: d 0,908 und 0,906, $\alpha_D - 14$ und $- 21°$, Gesamtmenthol 40 und 41,6 %, freies Menthol 36,2 und 36,9 %, Ester (als Menthylacetat berechnet) 4,8 und 6 %, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Ein Öl vom zweiten (Dezember-)Schnitt hatte die Eigenschaften: d 0,920, $\alpha_D - 23°$, Gesamtmenthol 70,5 %, freies Menthol 47,4 %, Ester 29,4 %, nicht löslich in 70 %igem, löslich in 2 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Aus Pfefferminze, die in Kalabrien angebaut worden war, gewann F. La Face[4]) 0,15 % eines schwach strohgelben, intensiv und angenehm riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9192, $\alpha_{D15°} - 4° 18'$, $n_{D20°}$ 1,4635, löslich in 3,2 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 1,16, E. Z. 39,2, Ester (als Menthylacetat) 13,86 %, V. Z. nach Actlg. 142, Gesamtalkohole 41,29 %, freies Menthol 30,37 %, Menthon 9,3 %. Die wenig befriedigenden Ergebnisse der Pfefferminzkultur hängen nach La Face mit den ungeeigneten Boden- und Witterungsverhältnissen (Mangel an Feuchtigkeit) zusammen.

F. Bruno[5]) berichtet über ein Pfefferminzöl, das er von einer in Palermo aufgezogenen *Mentha*-Art *(Mentha Mirennae)* erhielt. *Mentha Mirennae* war von dem Pater Mirenna a Lutra von der Insel Tinos (griechischer Archipel) nach Sizilien eingeführt worden. Das durch einen hohen Linaloolgehalt und einen niedrigen Mentholgehalt ausgezeichnete, strohgelbe, milde und nach Bergamotten riechende Öl hatte folgende Konstanten: d 0,8698, $\alpha - 14,75°$, n 1,4628), löslich in 3 Vol. 65 %igen Alkohols, S. Z. 4,7, V. Z. 60, V. Z. nach Actlg. 93,73, Ester (als Linalylacetat berechnet) 21 %, Gesamtalkohole 55,96 %, Gesamtmenthol 13,78 %, Gesamtlinalool 42,18 %.

---

[1]) Untersucht bei Schimmel & Co.

[2]) Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 405.

[3]) Chemist and Druggist 66 (1905), 945; 67 (1905), 970.

[4]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 6 (1924), 100.

[5]) Ebenda 7 (1925), 67.

Zusammensetzung. Aus einem durch Destillation des frischen blühenden Pfefferminzkrautes erhaltenen Öl (d 0,915; $\alpha - 10°$) isolierte H. Carles[1]) einen neuen, bisher noch nicht aufgefundenen Bestandteil, indem er die bei 70 bis 75° (10 mm) siedende Fraktion zur Reduktion des Menthons wiederholt mit Natrium auf dem Wasserbade erhitzte und dann das Destillat zur Entfernung des Menthols mit Phthalsäureanhydrid behandelte. Schließlich wurde ein nach Pfefferminzblüten riechendes, sauerstoffhaltiges Öl mit folgenden Konstanten erhalten: $d_{15°}$ 0,965, $\alpha_D + 81°$, $n_{D20°}$ 1,4807, Sdp. 95° (20 mm), 196° (760 mm). Das durch die hohe Dichte und die starke Rechtsdrehung ausgezeichnete Produkt veränderte sich an der Luft, wurde von Kaliumpermanganat in Pyridinlösung sehr langsam angegriffen, bildete bei der Oxydation mit Chromsäure eine bei 185° schmelzende Verbindung und gab die für Pfefferminzöl charakteristischen Farbreaktionen.

Bei einem zweiten Versuch konnte ein Körper mit der Drehung + 88° aus dem Pfefferminzöl isoliert werden. Einige vom Verfasser untersuchte Pfefferminzöle, die aus jungen, noch keine Blüten tragenden Pflanzen gewonnen waren, enthielten den neuen Bestandteil anscheinend noch nicht, während er in zwei aus Pfefferminzblüten gewonnenen Ölen reichlich vorhanden war. Diese Öle, von denen das erste aus grünen, noch geschlossenen, das zweite aus malvenfarbigen, offenen Blüten stammte, hatten folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9409 und 0,9364, $\alpha_{D20°} + 30° 10'$ und $+ 24° 40'$, $n_{D20°}$ 1,4755 und 1,4716, S. Z. 0,98 und 0,29, Ester (als Menthylacetat berechnet) 2,97 % und 1,62 %, freie Alkohole 14,82 % und 27,3 %, Gesamtalkohole 17,16 % und 28,56 %, Ketone (mit Hydroxylaminchlorhydrat in der Kälte bestimmt) 25,4 % und 20 %. Aus Drehung und Dichte der beiden Öle ging hervor, daß der neue Körper, der nicht nur im italienischen Öl, sondern auch in andern Pfefferminzölen vorkommt, am meisten in dem Öl aus den Blütenknospen enthalten war. Demnach entsteht er allmählich in der Pflanze, erreicht zur Zeit der beginnenden Blüte ein Maximum (etwa 10 % des Öls), um dann in dem Maße wieder zu verschwinden, wie die Mentholbildung zunimmt.

---

[1]) Parfum. moderne **22** (1929), 615. — Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **11** (1929), 277.

DEUTSCHES PFEFFERMINZÖL.

Die Kultur der früher in Miltitz angebauten Pfefferminze, die ein sehr gutes Öl von feinem Aroma und Geschmack lieferte, mußte wegen des ungeeigneten Klimas und der ungünstigen Bodenverhältnisse wieder aufgegeben werden[1]. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,915; α_D —23 bis —37°; $n_{D20°}$ 1,458 bis 1,469; S. Z. bis 2,0; Estermenthol 2,8 bis 20,8 %; Gesamtmenthol 48 bis 81 %; Menthon 12 bis 23 %. Löslich in 2,5 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr; die verdünnte Lösung ist bisweilen schwach getrübt.

Eine von Caesar & Loretz[2] in Halle a. S. kultivierte Mitcham-Pfefferminze wies einen um 40 % höheren Gehalt an ätherischem Öl auf als die gewöhnlichen Thüringer Pflanzen. Caesar & Loretz ermittelten bei diesen im Durchschnitt 1,2 %, bei ihrer eigenen Mitcham-Pfefferminze 1,7 % ätherisches Öl.

Aus den für Medizinalzwecke nicht geeigneten Abfällen des in Cölleda, Ringleben (Thüringen) und an andern Orten gebauten Pfefferminzkrautes wird ab und zu ein Öl von meist minderwertiger Beschaffenheit und unangenehmem, krauseminzartigem Nebengeruch gewonnen. $d_{15°}$ 0,899 bis 0,930; α_D —27 bis —34°. In 70 %igem Alkohol ist dies Öl gewöhnlich nicht klar löslich[3].

Um die Ursache der Degeneration der Erfurter Pfefferminze zu ermitteln, stellte die Botanische Zentralstelle für Nutzpflanzen am Botanischen Garten und Museum in Berlin-Dahlem[4] folgenden Versuch an: Von verschiedenen Firmen bezogene, möglichst gute Samen wurden ausgesät. Aus der großen Zahl der so gezogenen, äußerlich ganz verschieden erscheinenden Pflanzen suchte man 30 Typen heraus und numerierte die einzelnen Pflanzen. Jedes mit einer Nummer versehene Individuum wurde dann soweit als möglich geteilt; die also vegetativ gewonnenen Stücke pflanzte man auf dem Versuchsfelde in Dahlem aus. Bei der hierauf noch wiederholt vorgenommenen Teilung zeigte sich, daß die vegetative Vermehrung der einzelnen Nummern trotz der einheitlichen äußeren Bedingungen sehr verschieden war. Manche Nummern ergaben mehr als das dreifache von andern.

Nachdem von den Formen genügend Material herangewachsen war, wurde das Kraut destilliert und dabei zwischen 0,023 und 0,36 % Öl erhalten.

[1] Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 44.

[2] Jahresber. der Caesar & Loretz A.-G. **1925**.

[3] Über den neuerdings aufgenommenen Pfefferminzanbau an andern Stellen Deutschlands s. unter „Produktion und Handel" S. 806.

[4] Angew. Botanik **4** (1922), 206.

Der Vergleich der ölreichen Nummern mit den ölarmen auf dem Felde hatte das überraschende Ergebnis, daß sich alle ölreichen Sorten verhältnismäßig wenig ausgebreitet hatten, während die ölarmen zu viel größeren Massen herangewachsen waren. Demnach läßt sich die Degeneration der Erfurter Pfefferminze mit der Tatsache erklären, daß sich ölarme Formen stärker als ölreiche vegetativ vermehren.

RUSSISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Das in verschiedenen Teilen Rußlands gewonnene Öl wird hauptsächlich im Inland verbraucht. Hergestellt wird es im Gouvernement Tambow[1]), in Kaukasien[2]) und in der Ukraine[3]) (vornehmlich im Gouvernement Poltawa[4])), wo die Jahresproduktion 1914 auf etwa 9000 kg geschätzt wurde. Neuerdings beschäftigen sich verschiedene landwirtschaftliche Versuchsstationen eingehend mit der Pfefferminzpflanze, woraus hervorgeht, daß man beabsichtigt, die heimischen Kulturen zu vergrößern[5]).

Wie J. Maisit[2]) mitteilt, wird in Kaukasien in dem am Schwarzen Meere gelegenen Kreise Sotschi in etwa 500 m Höhe hauptsächlich die schwarze Varietät der englischen Minze kultiviert und in modernen Destillationsanlagen auf Öl verarbeitet. Aus dem getrockneten Kraut der blühenden Pflanze werden nach Angaben der Produzenten etwa 1,6 bis 1,7 % Rohöl gewonnen.

Eigenschaften. Im Laboratorium von Schimmel & Co.[6]) wurden an russischen Ölen folgende Konstanten festgestellt: $d_{15°}$ 0,902 bis 0,909, α_D —21° bis —29° 15′, $n_{D20°}$ 1,459 bis 1,472, S. Z. bis 1,5, Estermenthol 3,1 bis 12,5 %, Gesamtmenthol 47 bis 57 %, Menthon 21 bis 25,4 %, löslich in 2,5 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung bisweilen opalisierend.

Zwei von J. Maisit in Kaukasien hergestellte Öle hatten folgende Eigenschaften:

Öl aus	$d_{20°}$	α_D	S. Z.	Ester-Menthol	Freies Menthol	Gesamt-Menthol
1-jährigen Pflanzen	0,912	—17° 42′	0,57	6,57 %	42,44 %	49,01 %
2-jährigen Pflanzen	0,913	—17° 57′	0,56	8,74 %	41,33 %	50,07 %

[1]) J. Schindelmeiser, Apotheker-Ztg. **21** (1906), 927.

[2]) J. Maisit, Arch. der Pharm. **249** (1911), 637.

[3]) Perfum. Record **5** (1914), 314.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **28** (1915), III. 517.

[5]) Weitere Mitteilungen über Pfefferminzanbau in Rußland siehe unter „Produktion und Handel" S. 806.

[6]) Vgl. auch Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 78.

Zwei von G. V. Pigulewski[1]) untersuchte Pfefferminzöle, die aus Südrußland stammten, hatten fast gleiche Konstanten: $d_{4°}^{15°}$ 0,9113, $[\alpha]_D$ —27,66°, Mentholgehalt 43,58 bzw. 45,30 %.

Nach einer Mitteilung von W. A. Kusmin[2]) wurden in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Lubni (Ukraine) aus getrockneter schwarzer Minze 1,2 bis 1,9 %, bzw. (von gedüngten Feldern) 2,04 bis 2,5 % und aus getrockneter weißer Minze 1,67 bis 1,68 % Pfefferminzöl erhalten. Die zu Anfang des Blühens geernteten Blätter lieferten im allgemeinen weniger Öl als die zur vollen Blütezeit gesammelten. Die Konstanten der von verschiedenen Stellen stammenden Öle schwankten zwischen folgenden Grenzen: $d_{15°}^{15°}$ 0,905 bis 0,931, α_D —17,63 bis —25,02°, S. Z. 0,3 bis 17,0, Gehalt an freiem Menthol 47,6 bis 57,2 %, Gesamtmenthol 54,8 bis 62,8 %.

Über die Bildung des ätherischen Öls während der Entwicklung der russischen Pfefferminzpflanze liegen Arbeiten verschiedener Autoren vor, deren Resultate sich jedoch zum Teil widersprechen.

Bei der Verarbeitung von halbaufgeblühten Pflanzen von *Mentha piperita* erhielt A. Tschernuchin[3]) die beste Ausbeute an Öl mit einem maximalen Gehalt an Menthol. Die geringste Ölausbeute und den kleinsten Mentholgehalt hatten völlig aufgeblühte Pflanzen.

Über die Verteilung und Anhäufung des ätherischen Öls in der Pfefferminze und die Änderung seiner Zusammensetzung in verschiedenen Entwicklungsphasen hat M. B. Sardanowsky[4]) ebenfalls gearbeitet. Die Untersuchung, die an der Versuchsstation in Lubni durchgeführt wurde, hatte folgendes Ergebnis:

Der Gehalt an ätherischem Öl im Pfefferminzstengel sinkt ständig im zweiten Kulturjahr der Pflanze und verschwindet vollständig, bevor die Blüte ihren Höhepunkt erreicht hat. In den Pfefferminzblättern häuft sich das ätherische Öl mit zunehmendem

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **51** (1920), 60. Nach Journ. chem. Soc. **124** (1923). I. 815.

[2]) Arbeiten d. wissensch. chem.-pharm. Instituts, Moskau **1927**, Heft 17, S. 180.

[3]) Masloboino-Shirowoje Djelo **1927**, Nr. 3 und 4. Nach Chem. Zentralbl. **1927**, II. 2122.

[4]) Pharmaceutisches Journal, Charkow **1929**, 124.

Alter der Pfefferminze an und erreicht das Maximum in der Zeit zwischen der Bildung des Blütenstandes und dem Aufblühen. — Die Menge des Menthols im Pfefferminzöl steigt mit zunehmendem Alter der Pflanze und erreicht ihr Maximum gegen Ende der Blütezeit. Der Estergehalt des Öls nimmt zur Zeit der Blütenbildung zu, sinkt ein wenig während der Blütezeit und steigt danach wieder. — Die abgefallenen, braun gewordenen Blätter, die nicht mehr als zwei Wochen am Boden gelegen hatten und keinerlei Anzeichen einer Gärung oder Zersetzung aufwiesen, enthielten eine relativ geringe Menge eines ester- und mentholreichen Öls.

Auch B. N. Rutowski und A. I. Trawin[1]) wiesen an Pfefferminzpflanzen, die in der Versuchsstation Ogino des Staatl. Chem.-pharm. Forschungs-Instituts bei Moskau gezogen worden waren, nach, daß der Mentholgehalt des ätherischen Öls während des Wachstums der Pflanzen zunimmt, der Menthongehalt hingegen abnimmt. Da die Versuchsergebnisse im einzelnen interessieren dürften, geben wir folgende Tabelle wieder, die über die Eigenschaften der in verschiedenen Vegetationsstadien der Pflanze gewonnenen Öle unterrichtet.

Datum	Vegetations-stadium	S. Z.	E. Z.	E. Z. n. Actlg.	Menthol			Menthon
					geb.	frei	ges.	
17. b. 19. VII.	lange vor dem Blühen	0,49	29,46	158,64	8,21 %	39,67 %	47,88 %	13,04 %
8. VIII. . . .	ohne Blütenknospen	0,81	26,05	170,51	7,25 %	44,85 %	52,10 %	—
14. VIII. . . .	mit Blütenknospen	0,64	28,61	176,39	7,97 %	46,07 %	54,04 %	6,38 %
31. VIII. b. 3. IX. .	Anfang des Blühens	0,75	40,00	195,73	11,16 %	48,82 %	59,98 %	7,22 %
17. b. 18. IX.	volles Blühen	0,47	48,11	195,97	13,04 %	46,33 %	59,73 %	1,43 %
3. X.	Abblühen	0,64	56,28	201,02	15,68 %	45,00 %	60,68 %	2,46 %

Zusammensetzung. Ein russisches, im Gouvernement Kasan destilliertes Pfefferminzöl ist von G. Andres und A. Andreef[2]) untersucht worden. Außer Menthol enthielt es rechtsdrehendes

[1]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 124.

[2]) Berl. Berichte 25 (1892), 609. — G. Andres, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 29 (1890), 341.

Menthon, wahrscheinlich ein Gemenge der beiden optisch Isomeren, bei denen die rechtsdrehende Modifikation überwog. Die von 158 bis 160° siedende Fraktion gab bei der Analyse Zahlen, die auf ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ mit einem Terpen (Pinen?) hindeuten. Die Autoren nehmen deshalb im Öl ein Menthen an, das sie aber nicht im reinen Zustand zu isolieren vermochten. Die Fraktion vom Sdp. 173 bis 175° enthielt l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 102°; Nitrosochlorid, Smp. 103°; Dichlorhydrat, Smp. 49,5 bis 50°).

J. Schindelmeiser[1]) wies in einem aus dem Gouvernement Tambow stammenden Öl dl-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolpiperidin, Smp. 118°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125 bis 126°; Nitrosochlorid, Smp. 103°; Carvoxim, Smp. 92 bis 93°), Cineol (Bromwasserstoffverbindung, Smp. 57°), ein Gemenge von l- und d-Menthon, in dem die linksdrehende Verbindung überwog und endlich Menthol und dessen Essigsäure- und Valeriansäureester nach. Phellandren und das von Andres und Andreef angeblich gefundene Menthen waren nicht zugegen. Auch Pigulewski *(loc. cit.)* konnte in dem von ihm untersuchten Öl weder Menthen noch Phellandren nachweisen.

LETTLÄNDISCHES PFEFFERMINZÖL.

In den letzten Jahren wurden in Lettland an verschiedenen Stellen Kulturversuche mit der Pfefferminze, und zwar fast ausschließlich mit *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole forma *rubescens* Camus ausgeführt. Die Pflanze gedieh, wie E. W. Swirlowsky[2]) mitteilt, sehr gut, mußte aber im Winter leicht zugedeckt werden. Hin und wieder wurde sie von dem Pilze *Ramularia menthicola* befallen. Swirlowsky untersuchte 3 verschiedene Öle, die er a) aus den welken Pflanzen des ersten und zweiten Schnittes ohne die Hauptstengel, b) dem getrockneten Kraut des zweiten Schnittes ohne die Hauptstengelteile, c) aus den getrockneten, von der blühenden Pflanze gepflückten Blättern durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen hatte. Das Untersuchungsergebnis ist in der umstehenden Tabelle (I) zusammengestellt.

---

[1]) Apotheker-Ztg. **21** (1906), 927.

[2]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. **33** (1923), 190.

Tabelle I.

	Öl a	Öl b	Öl c
Ausbeute	0,45 %	0,388 %	1,15 %
d_{20°	0,9140	0,9185	0,9028
$[\alpha]_{D20^\circ}$	— 30,6°	— 30,18°	— 30,0°
n_{D20°	1,4707	1,4665	1,4644
Menthylacetat . . .	19,8 %	25,81 %	9,52 %
Estermenthol . . .	15,60 %	20,34 %	7,50 %
Freies Menthol . .	40,30 %	40,13 %	44,30 %
Gesamtmenthol . .	55,90 %	60,47 %	51,80 %

Auffallend sind die Unterschiede der Öle erster und zweiter Ernte im Gehalt an Gesamtmenthol und an Estermenthol. Den hohen Gehalt an Estermenthol des Öls der zweiten Ernte glaubt der Autor auf eine Einwirkung des Frostes zurückführen zu dürfen, zumal F. Rabak[1]) bereits ähnliche Beobachtungen gemacht hat. Auch die Tatsache, daß ein Öl einer vor dem Frost geschnittenen *Mentha citrata* 10,95 % und ein solches der nach dem Frost geschnittenen Pflanze 38,95 % Linalylacetat enthielt[2]), deutet auf ähnliche Wirkungen des Frostes hin. — Um nun weitere Daten über das Öl der in Lettland kultivierten Pfefferminze und den Einfluß des Frostes auf die Eigenschaften des Öls zu bekommen, gewann der Autor Öle aus Pflanzen des ersten Schnittes vor und während der Blüte und aus Pflanzen des zweiten Schnittes vor und nach dem Frost. Die erhaltenen Öle hatten folgende Konstanten:

Tabelle II.

	Öl aus Pflanzen des 1. Schnittes		Öl aus Pflanzen des 2. Schnittes	
	vor der Blüte	während der Blüte	vor dem Frost	nach dem Frost
Ausbeute	1,2 %	1,18 %	1,08 %	0,87 %
d_{20°	0,9023	0,9085	0,9070	0,9151
$[\alpha]_{D20^\circ}$	— 34,68°	— 32,50°	— 35,30°	— 39,20°
n_{D20°	1,4668	1,4645	1,4651	1,4640
Menthylacetat	8,5 %	10,4 %	10,96 %	24,90 %
Estermenthol	6,7 %	8,2 %	8,62 %	19,64 %
Freies Menthol	48,5 %	50,8 %	50,66 %	47,40 %
Gesamtmenthol	55,2 %	59,0 %	59,28 %	67,04 %
Lösl. in 80%igem Alkohol	in 0,75 Vol.	0,75 Vol.	in 0,65 Vol.	0,65 Vol.

[1]) Siehe S. 791.

[2]) Siehe Öl von *Mentha citrata*, S. 874.

Die Daten der Tabelle zeigen eindeutig, daß der Frost sowohl den Gesamtmenthol- wie auch den Estermentholgehalt erhöhte. Die esterifizierende Wirkung des Frostes erklärt Swirlowsky damit, daß zugleich mit der Atmung der Oxydationsprozeß gestört wurde.

ESTNISCHES PFEFFERMINZÖL.

Ein Pfefferminzöl, das aus einer in Tartu (Dorpat in Estland) angebauten Pfefferminze, *Mentha piperita* var. *alba et nigra*, in einer Ausbeute bis zu 0,5 % der trockenen Droge gewonnen wurde, hatte nach N. Weiderpaß[1]) folgende Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,9086, α_D — 17,63°, $n_{D20°}$ 1,4584, S. Z. 0,808, E. Z. 10,384, V. Z. nach Actlg. 180,41, Gesamt-Menthol 50,21 %, Menthon 17,21 %; ferner waren l- und d-Limonen, Cineol, Baldrian- und Essigsäureester in dem Öl enthalten. Da die Qualität des Öls sehr gut sein soll, wird der Anbau dieser Pfefferminze in Estland empfohlen.

POLNISCHES PFEFFERMINZÖL.

Mentha piperita (L.) Huds. var. *officinalis* Sole forma *rubescens* Camus wurde im Botanischen Garten der Universität in Wilna 1927 und 1928 angebaut und geerntet. 7 Proben des daraus gewonnenen Öls hatten nach W. J. Strazewicz[2]) folgende Konstanten: $d_{18°}$ 0,9033 bis 0,9171, $\alpha_{D22°}$ — 23,04 bis — 31,66°, verestertes Menthol 6,25 bis 14,0 %, freies Menthol 37,77 bis 59,98 %. Erhöhte Sonnenbestrahlung der Pflanzen während der Vegetationsperiode verminderte den Estergehalt des Öls. Düngen des Bodens mit Superphosphaten erhöhte die Ausbeute an Kraut und erwies sich als wirksam gegen die Rostkrankheit.

BÖHMISCHES PFEFFERMINZÖL.

Ein in Böhmen destilliertes Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,905, α_D — 27° 22′, Estermenthol 8,7 %, Gesamtmenthol 59,9 %[3]). Löslich in 70 %igem Alkohol.

[1]) Pharmazia 3 (1923), 209.

[2]) Broschüre, Warschau 1928. Nach Chem. Abstracts 23 (1929), 4018.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 50.

UNGARISCHES PFEFFERMINZÖL.

In Ungarn werden jetzt größere Mengen Mitcham-Pfefferminze angebaut, die sich gut entwickelt. Aus diesen Kulturen soll ein dem Mitchamöl ebenbürtiges Destillat gewonnen werden[1]).

Eine Anzahl derartiger Öle sind im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. d_{15° 0,898 bis 0,919; α_D — 20° bis — 33°; n_{D20° 1,461 bis 1,477; S. Z. bis 3,7; Estermenthol 4 bis 12,8 %, Gesamtmenthol 48 bis 65,2 %; Menthon 7,4 bis 20 %; löslich in 2 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Daß die japanische Pfefferminzpflanze in Ungarn sehr gut gedeiht, geht auch aus einer Mitteilung von K. Irk[2]) hervor. Setzlinge von *Mentha canadensis* var. *piperascens*, die er 1911 aus Berlin-Dahlem erhielt, wurden mit gutem Erfolg vermehrt. Das 1913 geerntete Öl von aus Setzlingen gezogenem Kraut hatte die Eigenschaften: $d_{4^\circ}^{25^\circ}$ 0,8968, n_{D25° 1,4606, E. Z. 19,6, Estermenthol 5,54 %, freies Menthol 75,58 %, Gesamtmenthol 81,12 %. Das aus Samen gezogene Kraut lieferte ein Öl, das α_D — 34,14° zeigte und 76,01 % Gesamtmenthol enthielt. Wie ersichtlich, enthalten die aus Samen gewachsenen Pflanzen weniger Menthol als die aus Stecklingen.

RUMÄNISCHES PFEFFERMINZÖL.

Schon im Jahre 1916 berichtete B. Pater[3]) über die in Siebenbürgen unternommenen Akklimatisationsversuche mit der englischen Pfefferminze. Die Mitcham-Pfefferminze erwies sich als aromatischer und ausgiebiger als die bisher in Siebenbürgen kultivierte Agnellische Pfefferminze *Mentha piperita* var. *Agnelliana*[4]).

[1]) Vegyi Ipar **1927**. Nach Heil- u. Gewürzpfl. **10** (1927), 157.

[2]) Pharm. Zentralh. **55** (1914), 459. — In der mit der Kgl. Ungarischen Landwirtschaftlichen Akademie in Klausenburg-Kolozsvár (jetzt zu Rumänien gehörig) verbundenen Heilpflanzenversuchsstation sind eine Reihe in Ungarn destillierter Pfefferminzöle untersucht worden, über die K. Irk berichtet hat. Kisérletügyi Közlemények **13** (1910), 3. f. böl. und 4. f. böl. Bericht aus dem chemischen Laboratorium der Heilpflanzenversuchsstation der Kgl. Ungarischen Landwirtschaftlichen Akademie in Kolozsvár; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 95; Oktober **1911**, 72.

[3]) Pharm. Post; Seifensieder-Ztg. **43** (1916), 365; Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 45.

[4]) So benannt nach dem Pfarrer Josef Agnelli in Csári. — Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 67.

Erst in neuerer Zeit ist man dazu übergegangen, die Kultur in größerem Umfange aufzunehmen, und zwar bauen auf Veranlassung der Firma Leo-Werke, A.-G. in Dresden, die sehr rührigen Landwirte deutschen Ursprungs im Burzenlande bei Kronstadt in Siebenbürgen Pfefferminze an. Es handelt sich dabei um Mitcham-Pfefferminze italienischer Herkunft, die auf dem schwarzen, sehr stickstoffreichen Boden mit hohem Grundwasserstand üppig gedeiht. Man rechnete im Jahre 1928 auf einen Ertrag von 10000 kg Pfefferminzöl; 1929 wurden 8000 kg Öl produziert, dessen Qualität dem amerikanischen zum mindesten gleichkommen soll.

Nach einer Mitteilung in der Kronstädter Zeitung vom 20. Oktober 1927[1]) wurden die ersten Anbauversuche 1926 in den Gemeinden Brenndorf, Heldsdorf, Marienburg, Weidenbach, Zeiden, Honigberg und Tartlau eingeleitet, und zwar mit dem Erfolge, daß sich dann auch die Orte Wolkendorf, Neustadt, Petersberg und einige andere anschlossen. 1926 betrug die Gesamtanbaufläche etwa 10 Joch und erreichte 1927 das Zehnfache. Für 1928 wird sie mit 200 Hektar angegeben.

Das Pfefferminzkraut wird in der modern eingerichteten Destillationsanlage der Leo-Werke in Brenndorf auf Öl verarbeitet.

Die Konstanten von 10 Ölmustern, die von der Schimmel & Co. A.-G. untersucht worden sind, lagen innerhalb folgender Grenzen[2]): d_{15° 0,905 bis 0,912, α_D — 22° 56′ bis — 28° 05′, n_{D20° 1,460 bis 1,462, S. Z. 0, Estermenthol 3,9 bis 12,5 %, Gesamtmenthol 54,9 bis 65,8 %, Menthon 23,1 bis 26,2 %, löslich in 2,7 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung in einzelnen Fällen schwach opalisierend.

DALMATINER PFEFFERMINZÖL.

Schimmel & Co.[3]) haben eine Anzahl Pfefferminzöle untersucht, die J. Giaconi in Triest aus in Dalmatien kultivierter französischer Pfefferminze destilliert hatte. Sie waren größtenteils aus frischem Kraut gewonnen und teils roh, teils rektifiziert. Die Rohöle zeigten einen eigentümlichen, poleiartigen Neben-

---

[1]) Abgedruckt im Siebenbürgisch-Deutschen Tageblatt vom 12. Nov. 1927.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 78.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 69.

geruch, der sich aber offenbar durch Rektifizieren beseitigen läßt, denn bei den rektifizierten Ölen war er nicht mehr zu beobachten, so daß diese für Likörfabrikation und Parfümerie in Frage kommen könnten. Die Konstanten bewegten sich innerhalb folgender Grenzen:

	Rohöle	Rektifizierte Öle
d_{15°	0,9074 bis 0,9127	0,9094 bis 0,9141
α_D	— 15° 45′ bis — 20° 58′	— 11° 45′ bis — 18° 12′
n_{D20°	1,46229 bis 1,46684	1,46041 bis 1,46783
S. Z.	0 bis 1,9	0 bis 1,0
Estermenthol	3,4 bis 4,8 %	2,6 bis 3,8 %
Gesamtmenthol	46,3 bis 54,2 %	39,6 bis 54,1 %
Löslich in 70%igem Alkohol	2,8 bis 3,4 Vol. und mehr, in der Verdünnung meist Opalescenz.	2,8 bis 3 Vol. und mehr, nur in einem Falle zeigte die verdünnte Lösung Opalescenz.

BULGARISCHES PFEFFERMINZÖL.

Bei einem in Karlovo aus dort kultivierten Mitchampflanzen destillierten Pfefferminzöl stellten Schimmel & Co.[1]) folgende Konstanten fest: d_{15° 0,9098, α_D — 20° 1′, n_{D20° 1,46022, löslich in 3 Vol. 70%igen Alkohols und mehr, S. Z. 0,4, E. Z. 18,7 = 5,2% Estermenthol, E. Z. nach Actlg. 160,5 = 50,8% Gesamtmenthol, Menthongehalt 27,8%. Das Öl ähnelte im Geruch dem italienischen Produkt.

HOLLÄNDISCHES PFEFFERMINZÖL.

Aus zwei Posten trocknen, von der Insel Walcheren stammenden Pfefferminzkrauts hat man in Holland[2]) in einer Ausbeute von 0,7 und 0,95% Öle gewonnen von folgenden, den Anforderungen des niederländischen Arzneibuchs genügenden Eigenschaften: d_{15° 0,907 und 0,905, α_D — 29,2 und — 29°, n_{D20° 1,4621 und 1,4615, S. Z. 0, E. Z. 23,7 und 21, E. Z. nach Actlg. 194,3 und 188, Estermenthol 6,7 und 5,9%, Gesamtmenthol 63,4 und 61%, löslich in 4¼ und 3½ Vol. 70%igen und in ¼ Vol. 90%igen Alkohols.

Nach der Rektifizierung waren die Eigenschaften: d_{15° 0,907 und 0,905, α_D — 29,2 und — 29,1°, n_{D20° 1,4619 und 1,4610, S. Z. 0, E. Z. 22,9 und 22,8, Estermenthol 6,5%, Gesamtmenthol 66,4 und 63,3%, löslich in 3 Vol. 70%igen und in ¼ Vol. 90%igen Alkohols.

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 75.

[2]) Pharm. Weekblad **56** (1919), 41.

Zwei Schimmel & Co. bemusterte holländische Pfefferminzöle, die aus dort kultivierter schwarzer und weißer Mitcham-Pfefferminze gewonnen waren, verhielten sich folgendermaßen[1]:

	Öl aus schwarzer Mitcham-Pfefferminze	Öl aus weißer Mitcham-Pfefferminze
d_{15°	0,9087	0,9085
α_D	— 28° 32′	— 29° 42′
n_{D20°	1,46360	1,46320
Löslich in 3 Volumen und mehr 70 %igen Alkohols.		
S. Z.	0	0
E. Z.	25,2	28,0
Estermenthol	7,0 %	7,8 %
E. Z. nach Acetylierung	182,0	187,6
Gesamtmenthol . . .	58,7 %	60,8 %

SPANISCHES PFEFFERMINZÖL.

Zwei aus Sevilla und Valencia stammende spanische Pfefferminzöle sind von D. B. Dorronsoro[2]) untersucht worden. Es ist nicht sicher, ob sie aus spanischer oder ausländischer Pfefferminze gewonnen worden waren. Sie waren farblos und gelblichgrün und hatten folgende Konstanten, die ihre gute Qualität bestätigten: d_{15° 0,9080 und 0,9071, α_{D15° — 23° 32′ und — 25° 8′, n_{D15° 1,4596 und 1,4615, löslich in 90 %igem Alkohol, in 1 Vol. und in 3 Vol. 80 %igen Alkohols, in 2,5 Vol. und in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 0 und 1,2, E. Z. 16,71 und 29,29, Menthylacetat 5,85 % und 10,35 %, E. Z. nach Actlg. 165,68 und 188,5, Gesamtmenthol 52,66 % und 61,16 %, freies Menthol 46,67 % und 50,35 %.

CANADISCHES PFEFFERMINZÖL.

In Neuschottland baut man seit einiger Zeit bei Pictou Pfefferminze zur Gewinnung von Pfefferminzöl an. Die aus den Vereinigten Staaten eingeführten Wurzeln haben sich gut entwickelt. Ebenso sind der Ertrag an Öl, der bis zu 30 lbs. pro acre erreichen kann, und die Qualität des Öls gut. Darum will man in Pictou eine Destillationsanlage errichten und größere Mengen Pfefferminzöl produzieren. Um den Anbau weiter zu fördern, hat man an die Farmer Neuschottlands unentgeltlich Pfefferminzwurzeln verteilt[3]).

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 75.

[2]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29** (1919).

[3]) Chem. Industrie **51** (1928), 982. World trade notes on chemicals and allied products, Department of Commerce, Washington **2** (1928), Nr. 19. S. 4.

CHILENISCHES PFEFFERMINZÖL.

Ein Schimmel & Co.[1]) aus dem mittleren Chile zur Begutachtung vorgelegtes Pfefferminzöl, das aus kultivierten Pflanzen gewonnen war, hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,9026, α_D — 29° 42′, n_{D20° 1,46638, S. Z. 0, E. Z. 41,1 = 11,4 % Estermenthol, E. Z. nach Actlg. 189,5 = 61,5 % Gesamtmenthol. Es löste sich trübe in etwa 4 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols. Mit 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols gab es eine klare Lösung, in der Verdünnung trat aber auch hier Opalescenz ein.

AUSTRALISCHES PFEFFERMINZÖL.

In Australien, wo man 1920 mit der Kultur von Pfefferminze begonnen hatte, wurden bis Mitte 1927 175 lbs. Pfefferminzöl destilliert[2]). Durchschnittlich brachte 1 acre 20 lbs. Öl, das 1926 mit 7 £! pro lb. bezahlt wurde.

Man hat öfter die Beobachtung gemacht, daß Pfefferminze, die aus England nach andern Ländern verpflanzt wurde, vom Mitcham-Öl mehr oder weniger abweichende ätherische Öle lieferte[3]). Interessant sind in dieser Hinsicht die Versuche und die guten Erfahrungen, die man in den letzten Jahren mit dem Anbau englischer Pfefferminze, *Mentha piperita* forma *rubescens,* in Australien machte. Die Wurzeln wurden 1920 aus England nach Westaustralien eingeführt und zunächst in Yarloop angepflanzt. Die von der Ernte 1921/22 und 1922/23 erhaltenen Öle zeichneten sich durch ihre gute Qualität aus und entsprachen in ihren Konstanten den Mitcham-Ölen. Bemerkenswert war der hohe Mentholgehalt. Das Öl der Ernte 1921/22 enthielt 59,3 %, das der Ernte 1922/23 65,4 % Gesamtmenthol[4]). 1924 verpflanzte man die Wurzeln aus Yarloop nach Byford bei Perth und Mount Barket bei Albany und erhielt aus der Ernte 1924/25 Öle von sehr feinem Aroma mit einem Gesamtmentholgehalt von 68,34 % (Byford) und 75,5 % (Mount Barket). Ein Muster aus Byford hatte folgende Konstanten: d_{20° 0,905,

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1926, 86.

[2]) Peppermint Oil, Application for Bounty, Report and Recommendation of Tariff Board, 1927. Nach Bull. Imp. Inst. 26 (1928), 364.

[3]) Perfum. Record 16 (1925), 181.

[4]) Mitcham-Öle enthalten 48,5 bis 68 % Gesamtmenthol.

α − 29° 11′, $n_{D20°}$ 1,4635, löslich in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols, freies Menthol 62,24 %, gebundenes Menthol 6,1 %.

Aus Pfefferminzpflanzen, die, wie erwähnt, aus Mitcham nach Yarloop, Westaustralien, eingeführt worden waren, gewann W. B. Garner[1]) durch Dampfdestillation ein hellgelbes, im Geruch an Mitcham-Öl erinnerndes Öl (33 Unzen aus 530 lbs. teilweise getrockneter Pflanzen) mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9166, α − 19°, n 1,4625, V. Z. 27,1, E. Z. nach Actlg. 171,3, freies Menthol 47,06 %, verestertes Menthol 7,68 %. In dem Öl wurden Cineol, l-Limonen, Phellandren, Menthol, Menthon, Menthylacetat, Isovaleriansäure und Essigsäure nachgewiesen[2]).

Ein rektifiziertes australisches Pfefferminzöl der Ernte 1926 zeichnete sich nach dem „Perfumery and Essential Oil Record"[3]) durch sein feines Aroma und seinen angenehmen Geschmack aus und hatte folgende Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,909, α − 24°, n 1,4627, Menthylacetat 5,61 %, freies Menthol 58,82 %, Gesamtmenthol 63,5 %, Menthon 9,4 %, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols.

A. V. Marr[4]) berichtet über zwei australische Pfefferminzöle, die von zwei Schnitten derselben Kultur im Januar und im Mai destilliert wurden. Die Ausbeute an Öl betrug im Januar 0,36 %, im Mai 0,06 %. In dem zuletzt gewonnenen Öl war im Gegensatz zum ersteren Menthon in nennenswerter Menge nicht mehr enthalten, während der Gehalt an Gesamtmenthol etwa 9 % höher und der Gehalt an freiem Menthol etwa 17,5 % niedriger war.

CHINESISCHES PFEFFERMINZÖL.

Herkunft. Über die Lage der Örtlichkeiten, in denen man Pfefferminzöl in China gewinnt, weiß man nichts Genaues. Bekannt ist nur, daß ein Teil des Öls — vielleicht der größte — in der Gegend von Kanton in der Provinz Kwangtung hergestellt wird. Von dort wurden zu Anfang der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts jährlich etwa 1000 kg nach Hongkong verschifft[5]).

[1]) Perfum. Record **15** (1924), 188.
[2]) Über die Art des Nachweises ist nichts gesagt.
[3]) Perfum. Record **17** (1926), 132.
[4]) Ebenda 269.
[5]) Chem. Industrie **45** (1922), 813.

Weitere Destillationsstätten liegen in Kiang-si[1][2]) und auch in Kiang-su[2]. In der Mandschurei[3] hat man ebenfalls Öl gewonnen, doch ist die Kultur der Pfefferminze dort erheblich eingeschränkt worden, weil der Mentholgehalt des Öls von Jahr zu Jahr abgenommen hat.

Wie in der Mandschurei ist auch die in den andern Provinzen angebaute Pflanze aller Wahrscheinlichkeit nach *Mentha canadensis* var. *glabrata* Gray[4]. Hiermit in Einklang steht auch die gleiche Beschaffenheit des chinesischen und des japanischen Öls.

Eigenschaften. Die chinesischen Pfefferminzöle werden, wie die japanischen, teils als normale (Unseparated), teils als teilweise entmentholisierte (Oils) in den Handel gebracht. Nach den Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co.[5] bewegen sich die Konstanten der Handelsprodukte innerhalb folgender Grenzen.

	Unseparated	Oils
$d_{15°}$	0,8990 bis 0,9091	0,9018 bis 0,9090
α_D	$-30° 2'$ bis $-37° 32'$	$-26° 18'$ bis $-29° 7'$
$n_{D20°}$	1,46012 bis 1,46469	1,46092 bis 1,46281
Löslichkeit in 70 %igem Alkohol	Löslich in 2,5 bis 3 Vol., verdünnte Lösung vereinz. opal	Löslich in etwa 3 Vol., bei mehr alsbald Opalesc. bis Trübung
S. Z.	bis 1,1	bis 1,5
E. Z.	5,6 bis 26,1 = 1,6 bis 7,3 % Estermenthol	28,0 bis 40,1 = 7,8 bis 11,1 % Estermenthol
E. Z. nach Actlg.	212,8 bis 253,9 = 70,5 bis 87,4 % Gesamtmenthol	192,3 bis 205,3 = 62,5 bis 67,6 % Gesamtmenthol
Menthon (verbesserte Hydroxylaminmethode)	8,9 bis 12,3 % (4 Bestimmungen)	etwa 15 % (1 Bestimmung)

Die Öle zeigen sonach Übereinstimmung mit den entsprechenden japanischen Produkten, was übrigens auch für den Geruch gilt.

[1]) Chem. Industrie **45** (1922), 813.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 86. — Anmerkung während der Korrektur: Vgl. auch Chemist and Druggist **111** (1929), 302; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1930**, 64.

[3]) Nakao u. Shibue, Yakugakuzasshi, September **1923**, S. 725. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **43** (1924), B. 33.

[4]) Y. Shinosaki, Journ. chem. Ind. Tokyo **22** (1919), 458. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **38** (1919), A. 877.

[5]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 75.

OSTAFRIKANISCHES PFEFFERMINZÖL.

Ein in Molo (Britisch-Ostafrika) aus Mitcham-Pflanzen gewonnenes Pfefferminzöl zeigte die folgenden Eigenschaften: d 0,967, $\alpha_D - 33° 30'$. Der Gehalt an Gesamtmenthol betrug 67,5 %. Es löste sich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols und wurde trübe auf Zusatz von 10 Vol. Der Geruch war ausgezeichnet[1].

PFEFFERMINZÖL AUS PALÄSTINA.

Zwei Schimmel & Co.[2]) bemusterte Pfefferminzöle, die man in Palästina aus dort kultivierten Pflanzen gewonnen hatte, waren in Geruch und sonstigen Eigenschaften dem italienischen Öl vergleichbar. Das Kraut war vor der Destillation in einem Fall (Öl I) im Schatten, im andern Fall (Öl II) unter freiem Himmel, also in der Sonne getrocknet worden. Ermittelt wurden die folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9096 (I) und 0,9084 (II), $\alpha_D - 22°$ und $- 21° 17'$, $n_{D20°}$ 1,46261 und 1,46340, S. Z. 0,8 und 0,4, E. Z. 13,1 und 14,0, Estermenthol 3,6 % und 3,9 %, E. Z. nach Actlg. 154,9 und 139,1, Gesamtmenthol 48,8 % und 43,3 %, löslich in 2,6 Vol. und in 2,9 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

1158. Öl von Mentha piperita × M. pulegium.

Über das ätherische Öl einer auf den Stoppelfeldern Mittel- und Nordfrankreichs in großer Menge wachsenden *Mentha*-Art, die wahrscheinlich ein Bastard von *Mentha piperita* L. und *M. pulegium* L. ist, macht F. Elze[3]) einige Angaben. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 0,1 % Öl gewonnen, das 40 % Gesamtalkohole, wenig Menthol und ziemlich viel Pulegon enthielt und folgende Eigenschaften hatte: $d_{15°}$ 0,920, $\alpha + 8°$.

1159. Feldminzöl.

Aus dem trocknen Kraut der in Deutschland wild wachsenden Feldminze (Kornminze, Ackerminze), *Mentha arvensis* L.,

[1]) Perfum. Record 6 (1915), 3.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 85.
[3]) Chem.-Ztg. 43 (1919), 740.

wurden von Schimmel & Co. 0,22 % Öl erhalten. $d_{15°}$ 0,857; α_D — 2° 44′.

Ganz andere Eigenschaften[1]) hatte ein Öl, das P. Rovesti[2]) durch Wasserdampfdestillation von angebauter *Mentha arvensis* L. (in Albenga, Ligurien) in einer Ausbeute von 0,37 % erhalten hat. $d_{15°}$ 0,9351; α_D + 14,32°; n 1,4846; E. Z. 33,6; E. Z. nach Actlg. 134,1; E. Z. nach Hydrierung und Actlg. 189,3; löslich in 4 Vol. 75 %igen Alkohols. Das Öl enthielt Pulegon (Geruch und Behandeln mit Natriumsulfit).

K. Hoshino[3]) hat die Öle des Krautes von *Mentha arvensis,* das in Hokkaido, in Kanagawa und in Hiroschima (Japan) angebaut worden war, untersucht. Die Öle hatten folgende Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,8996 bis 0,9192, $n_{D20°}$ 1,4599 bis 1,4612, S. Z. 0,53 bis 0,67, E. Z. 11,45 bis 21,67, V. Z. nach Actlg. 214 bis 239,98, löslich in 2,1 bis 2,4 Vol. 70 %igen Alkohols, Menthongehalt 13,19 bis 17,47 %.

E. M. Holmes[4]) weist darauf hin, daß es von *Mentha arvensis* verschiedene Unterarten gibt, die sich durch ihren Geruch und Geschmack sehr unterscheiden. Die europäische Varietät zum Beispiel, die in England wild wächst und dort als Korn- oder Feldminze bekannt ist, hat einen angenehmen, an Linalool erinnernden Geruch. Die auf Ceylon vorkommende *M. arvensis* var. *javanica* ist durch den Geruch und Geschmack der Gartenminze ausgezeichnet, während die in Japan heimische *M. arvensis* var. *piperascens* streng nach Pfefferminze riecht und das stark mentholhaltige japanische Pfefferminzöl liefert. Das Öl von *M. arvensis* var. *glabrata* hat einen an Pfefferminze[5]) und Pulegon anklingenden Geruch.

---

[1]) Bei den im folgenden beschriebenen *Mentha*-Ölen wird man mehrfach finden, daß unter derselben botanischen Bezeichnung Öle von ganz verschiedenen Eigenschaften beschrieben sind. Das kann darauf zurückzuführen sein, daß wegen der Schwierigkeit der botanischen Bestimmung des durch zahlreiche Unterarten, Formen und Bastardierungen ausgezeichneten Genus *Mentha* die Bezeichnung der Stammpflanze nicht immer korrekt ist. Es ist aber auch möglich, daß Formen existieren, die zwar keine habituellen oder anatomische Verschiedenheiten aufweisen, deren Öle aber in Eigenschaften und Zusammensetzung stark voneinander abweichen.

[2]) Profumi italici **3** (1925), 180.

[3]) Journ. chem. Ind. Tokyo **22** (1919), 969. Nach Chem. Abstracts **14** (1919), 1409.

[4]) Perfum. Record **16** (1925), 146.

[5]) Über die Varietäten mit Pfefferminzgeschmack siehe unter Pfefferminzöl S. 788.

1160. Öl von Mentha arvensis var. glabrata.

Aus der in Süd-Dakota wachsenden *Mentha arvensis* var. *glabrata* Gray hat F. Rabak[1]) ein ätherisches Öl destilliert. Die Ausbeute betrug 0,8 %, berechnet auf frisches Kraut. Der Geruch des blaßgelben Produkts war pfefferminzähnlich, ließ aber auch auf die Anwesenheit von Pulegon schließen; der Geschmack war stark pfefferminzartig und scharf. Das ohne Trübung im halben Volumen 90 %igen Alkohols lösliche Öl zeigte folgende Konstanten: d 0,9267, $\alpha_D + 16° 27'$, S. Z. 2,6, E. Z. 13,1, entsprechend einem Gehalt von 4,6 % Ester $C_{10}H_{19}OCOCH_3$, E. Z. nach der Actlg. 47, entsprechend 13,57 % Alkohol $C_{10}H_{19}OH$.

1161. Öl von Mentha arvensis var. sativa.

Aus der frischen, in Kalabrien angebauten *Mentha arvensis* var. *sativa* hort. gewann F. La Face[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,45 % eines strohgelben, aromatisch riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,940, $\alpha_{D15°} - 47° 18'$, $n_{D20°}$ 1,4820, löslich in 0,7 Vol. 82 %igen Alkohols, S. Z. 2,5, E. Z. 22,4, E. Z. nach Actlg. 106,4, freie Alkohole (als $C_{10}H_{20}O$) 24,88 %, Gesamtalkohole 41,42 %.

1162. Öl von Mentha javanica.

Über javanisches Minzöl von *Mentha javanica* Bl. (*M. lanceolata* Benth.), die nahe verwandt mit *M. canadensis* L. ist und auch als Varietät von *M. arvensis* L. (*M. arvensis* var. *javanica* Benth.) angesehen wird, hat zuerst P. van der Wielen[3]) Mitteilung gemacht. Es besaß einen angenehmen, aber nicht typisch pfefferminzartigen Geruch[4]), bitteren Geschmack und hellgrüne Farbe. $d_{15°}$ 0,9214; $[\alpha]_D + 4° 40°$; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Beim Abkühlen auf 60° erstarrte das Öl teilweise, war aber schon bei − 15° wieder flüssig. Es enthielt viel Pulegon und nur wenig oder gar kein Menthol und Menthon.

[1]) Midland Drugg. and pharm. Review **43** (1909), 5.

[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 100.

[3]) Pharm. Weekblad **41** (1904), 1081; Apotheker-Ztg. **19** (1904), 930.

[4]) Der Geruch wird von Holmes (Perfum. Record **16** [1925], 147) als charakteristisch für Krauseminze bezeichnet.

Vermutlich von derselben Pflanze stammte ein von Dr. Carthaus in Java dem Botanischen Institut in Buitenzorg[1]) übersandtes Minzöl. Es hatte ein spez. Gewicht von 0,974 (26°), eine optische Drehung von $\alpha_{D26°}$ 12° 28′ (Vorzeichen fehlt), einen Gehalt an Estermenthol von 5,2 % und an Gesamtmenthol von 44,9 %.

Wahrscheinlich identisch mit diesem Öl war ein Destillat, das Carthaus an Schimmel & Co.[2]) geschickt hatte. Es war von blaßgelber Farbe und eigentümlichem, auch nicht entfernt an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Es enthielt etwa 55 % einer mit neutralem Natriumsulfit reagierenden, wahrscheinlich aus Pulegon bestehenden Verbindung; die nicht mit Natriumsulfit in Reaktion getretenen Anteile rochen ausgesprochen nach Linalool. $d_{15°}$ 0,9792; α_D + 11° 15′; S. Z. 0,7; E. Z. 19,0; E. Z. nach Actlg. 45,6; löslich in 1,8 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Von ganz andrer Beschaffenheit war das javanische Minzöl, das von Roure-Bertrand Fils[3]) untersucht worden ist. Als Stammpflanze wird *Mentha arvensis* var. *javanica* genannt. $d_{15°}$ 0,9979; α_D + 0° 24′; S. Z. 69,8 (!); E. Z. 49,7 = 13,8 %, ber. auf Estermenthol; E. Z. nach Actlg. 153,3 = 48,2 %, ber. auf Gesamtmenthol; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr. Wegen des ungewöhnlich hohen Säuregehalts sind alle Konstanten mit Ausnahme der Dichte an dem zuvor neutralisierten Öl bestimmt worden. Beim Abkühlen des dunkelgelben Öls trat keine Mentholabscheidung ein, selbst nicht nach dem Impfen mit einigen Mentholkriställchen. Aldehyde und Ketone enthielt das Öl nicht, oder höchstens Spuren davon, woraus hervorgeht, daß es mit den oben beschriebenen Ölen keine Ähnlichkeit hat.

Die im Botanischen Institut in Buitenzorg beobachtete Ölausbeute aus trocknem Kraut von *Mentha arvensis* var. *javanica* betrug nach M. Greshoff[4]) etwa 1 %. $d_{26°}$ 0,943; α_D des Öls aus Pflanzen vom ersten Schnitt + 10° 18′, aus Pflanzen vom zweiten Schnitt + 1° 24′.

---

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië **1906**, 45. Batavia 1907.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 103.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 65.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 88.

1163. Öl von Mentha canadensis.

Herkunft. Die in Nordamerika wild wachsende und auch kultivierte *Mentha canadensis* L. (Wild Mint) gibt bei der Destillation ein Öl von rötlichgelber Farbe und starkem, an Polei erinnerndem Geruch. Ausbeute aus trocknem Kraut 1,16[1]), 1,23[2]) und 2,6 %[3]).

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,907 bis 0,947; $\alpha_D + 16$ bis $+ 32°$; $n_{D25°}$ 1,4835 bis 1,4852; S. Z. 0 bis 5,6; E. Z. 11 bis 23; E. Z. nach Actlg. 32 bis 34. Pulegongehalt (Sulfitmethode) 20 bis 95 %.

Zusammensetzung. Der charakteristische Bestandteil des Öls, das d-Pulegon, ist zuerst von F. M. Gage[2]) durch die Darstellung der von Baeyer zu dem Zweck empfohlenen Bisnitrosoverbindung nachgewiesen worden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers, über den Baeyer keine Angaben macht, liegt nach Beobachtungen von Gage bei 81,5°. Bestätigt wurde die Anwesenheit dieses Ketons durch R. E. Kremers[3]), der das Pulegonsemicarbazon vom Smp. 172 bis 173° darstellte. Daneben ist ein noch nicht identifiziertes Keton, dessen Semicarbazon bei 138 bis 140° schmilzt, vorhanden[3]). H. A. Braun[4]) gewann zwei Semicarbazone (Smp. 180° und 137°), vielleicht Derivate des aktiven und inaktiven Δ^1-Menthenons-(3) oder des Methyl-1-cyclohexanons-(3). Außerdem wurden von Kremers l-Limonen (Nitrosochlorid, Smp. 102°) und ein mit l-Menthol nicht identischer Alkohol nachgewiesen.

1164. Öl von Mentha aquatica.

Aus dem trocknen Kraut der Wasserminze, *Mentha aquatica* L., erhielten Schimmel & Co.[5]) bei der Destillation 0,34 % ätherisches Öl von gelblichgrüner Farbe und poleiartigem Geruch. $d_{15°}$ 0,880; $\alpha_D - 2° 14'$.

Ganz andre Eigenschaften hatte ein Öl[6]), das von derselben Firma auf Wunsch von Prof. Tschirch aus ganz zuverlässig

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 45.
[2]) Pharm. Review **16** (1898), 412.
[3]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **14** (1925), 32.
[4]) Ebenda **15** (1926), 331.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 55.
[6]) Ebenda April **1913**, 70.

bestimmtem, trocknem Kraut in einer Ausbeute von 0,8 % erhalten worden war. Die Farbe war blaßgelb, der Geruch schwach minzig. d_{15° 0,9553; $\alpha_D + 64^\circ 56'$; n_{D20° 1,48276.

Wiederum verschieden war ein ungarisches Öl von *Mentha aquatica*, das nach K. Irk[1]) folgende Konstanten zeigte: $d\frac{15^\circ}{4^\circ}$ 0,9603, $\alpha_{D20^\circ} + 22,73^\circ$, n_{D20° 1,4900, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Das Öl hatte eine dunkelstrohgelbe Farbe und besaß einen angenehmen, an Poleiöl erinnernden Geruch.

Mit Poco-olie (*Minjak poko* oder *Minjak poho*) wird auf Java[2]) das von China eingeführte Öl von *Mentha aquatica* L. (chinesisch *Loeng noo poho* oder *Loeng nao poko*)[3]) bezeichnet. Ein dem Botanischen Institut in Buitenzorg eingesandtes, echtes Pocoöl hatte d_{26° 0,909 und $\alpha_{D26^\circ} - 42^\circ 20'$.

Größere Übereinstimmung in ihren Eigenschaften als die vorgenannten zeigten drei von verschiedenen Forschern dargestellte italienische Öle.

Durch Wasserdampfdestillation einer aus Kalabrien stammenden *Mentha aquatica* L. erhielt F. La Face[4]) 0,03 % eines hellgelben Öls mit folgenden Konstanten: d 0,955, $\alpha + 44^\circ 36'$, n 1,4895, S. Z. 0,56, V. Z. 72,8, V. Z. nach Actlg. 87,73, löslich in 0,6 Vol. 85 %igen Alkohols.

P. Rovesti[5]) untersuchte die Öle der bei Ceriale und bei Fondi kurze Zeit vor der vollen Blüte geernteten *Mentha aquatica* L. Ausbeuten und Konstanten der Öle waren folgende: 0,31 % und 0,325 %, d_{15° 0,941 und 0,931, $\alpha_{D15^\circ} + 16,8^\circ$ und $+ 10,45^\circ$, n_D 1,4882 und 1,4821, löslich in 5,5 und 2,1 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 23,1 und 33,1, V. Z. nach Actlg. 97 und 124,5, gebundener Alkohol 6,45 % und 9,3 % (als Menthol berechnet), Gesamtalkohol 28,7 % und 36,65 % (als Menthol berechnet), Carvongehalt 17,1 % und 21,2 % (als Oxim bestimmt nach Kremers und Schreiner). Für die Anwesenheit von Menthol — die obige

[1]) Kiserletügyi Közlemenyek **14** (1911); Pharm. Zentralh. **52** (1911), 1113; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 88.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 88. — Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië **1906**, 45. Batavia 1907.

[3]) Bull. van het Koloniaal Museum te Haarlem No. 42, S. 179. Amsterdam 1909.

[4]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 64.

[5]) Profumi italici 3 (1925), 177.



Destillation von Pfefferminzöl in Japan.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)



Mengenangabe ist infolge des Ketongehaltes ungenau — spricht nach Rovesti der frische Geruch des Öls.

Aus dem getrockneten Kraute von sizilianischer *Mentha aquatica* L. gewannen G. Romeo und U. Giuffré[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,8 % eines gelblichen, im Geruch an Krauseminze und etwas an Polei erinnernden Öls mit den Konstanten: d_{15° 0,9671, α_{D20° +39° 55′, n_{D20° 1,4883, löslich in 1,5 Vol. 75 %igen Alkohols, S. Z. 1,45, E. Z. 63,40, Ester (als Menthylacetat berechnet) 22,41 %, V. Z. nach Actlg. 155,7, freie Alkohole (als Menthol berechnet) 28,53 %, Gesamtalkohole 46,19 %, Ketone (als Menthon berechnet) 0,77 %. Das Öl enthielt Ester der Essigsäure und der Valeriansäure.

Der einzig sicher nachgewiesene Bestandteil des italienischen Öls ist Carvon. Wahrscheinlich sind außerdem Menthol und dessen Essigsäure- und Valeriansäureester zugegen, ferner Pulegon und vielleicht auch Menthon.

1165. Bergamottminzöl.

Herkunft. Die Bergamottminze, *Mentha citrata* Ehrh., ist ein Bastard von *Mentha aquatica* L. und *M. viridis* L.[2]), der in Nordamerika sowohl wild vorkommt, als auch kultiviert wird. In Arlington Farm bei Washington[3]) wurde vom Department of Agriculture die Pflanze mit Erfolg angebaut und von 1 ha rund 34 kg Öl gewonnen. Als Ausbeute aus jungen, frischen nicht blühenden (vermutlich wilden), in Florida gewachsenen Pflanzen geben Schimmel & Co.[4]) 0,2 % an.

Eigenschaften[5])[6])[7]). Bergamottminzöl hat einen angenehmen, an Lavendelöl noch mehr als an Bergamottöl erinnernden Geruch. Die Konstanten der in letzter Zeit untersuchten, nicht sehr zahl-

---

[1]) Annali di Chim. applic. **17** (1927), 83.

[2]) Annual Reports of Department of Agriculture v. 24. IX. **1923**. Washington. Nach Revue de la Parfumerie 4 (1924), 102. — Nach dem *Index Kewensis* ist *Mentha citrata* synonym mit *Mentha aquatica*.

[3]) Americ. Perfumer **18** (1924), 556.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 98.

[5]) R. E. Kremers, Journ. biol. Chem. **52** (1922), 431.

[6]) F. Rabak, Americ. Perfumer 5 (1910), 192.

[7]) Lehn u. Fink, Parf. moderne **18** (1925), 180.

reichen Öle waren folgende: $d_{15°}$ 0,916 bis 0,924, α_D —7 bis —8°, $n_{D20°}$ 1,4582 bis 1,4598, S. Z. bis 8, E. Z. 94 bis 211, entsprechend 33 bis 74 % Linalylacetat. E. Z. nach Acetylierung 224 (1 Bestimmung), löslich in 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen und in 5 Vol. 60 %igen Alkohols.

Einen sehr viel niedrigeren Estergehalt hatte das oben erwähnte, aus Florida stammende, von Schimmel & Co. untersuchte Destillat. $d_{15°}$ 0,8826; α_D — 5° 35'; E. Z. 31,28 = 10,95 % Linalylacetat; löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Von derselben Pflanze stammte ein Öl aus erfrorenen Blättern, das in etwa der gleichen Ausbeute erhalten worden war, in seinen Eigenschaften aber von dem vorstehenden Öl abwich: $d_{15°}$ 0,8895, α_D — 1° 41', E. Z. 111,28 = 38,95 % Ester (berechnet auf Linalylacetat); löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Infolge des höheren Estergehalts war der Geruch nach Linalylacetat hier noch stärker als bei dem vorigen Öl.

Über den Einfluß des Frostes auf die Beschaffenheit des Öls in der Pflanze sind auch beispielsweise bei lettländischem Pfefferminzöl Beobachtungen gemacht worden (siehe S. 858).

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des Öls, dem es seinen charakteristischen Geruch verdankt, ist das Linalylacetat. Daneben sind auch, wie R. E. Kremers angibt, kleine Mengen eines andern Esters, freies Linalool (Linalylphenylurethan, Smp. 64 bis 65°), eine freie Säure und unbeständige Aldehyde vorhanden.

1166. Krauseminzöl.

Oleum Menthae Crispae[1]). — Essence de Menthe Crépue. — Oil of Spearmint.

Herkunft. Man unterscheidet im Handel amerikanisches, englisches, deutsches und russisches Krauseminzöl. Die botanische Herkunft der zur Gewinnung dieser Öle dienenden Pflanzen ist verschieden. Als Krauseminzen bezeichnet man nämlich eine große Anzahl krausblättriger Minzen mit Krauseminzgeruch, deren botanische Nomenklatur- und Verwandtschaftsverhältnisse äußerst

---

[1]) Krauseminzöl wurde früher, z. B. in der Londoner Pharmacopoeia für 1788, als *Oleum Menthae Sativae* bezeichnet. E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. 94 (1915), 229.

verwickelt sind, die aber jetzt durch A. Tschirch, J. Briquet und andre[1]) als völlig aufgeklärt gelten können.

In Nordamerika (Michigan, Indiana) und in England werden als „Spearmint" eine große Anzahl von Varietäten von *Mentha spicata* Huds. (*M. viridis* L.) kultiviert, so in Nordamerika *M. spicata* Huds. var. *tenuis* (Mchx.) Briq. und in England *M. spicata* Huds. var. *trichoura* Briq. In Deutschland (und auch in Korneuburg und Klausenburg) wird hauptsächlich *M. spicata* Huds. var. *crispata* (Schrad.) Briq., seltener *M. longifolia* Huds. var. *undulata* Briq. gebaut. Eine russische Krauseminze aus dem Gouvernement Poltava stammte nach Tschirch von *M. verticillata* L. var. *strabala* Briq., eine nicht krause Form war *M. verticillata* var. *ovalifolia* H. Br.

Kultur. Die Kultur der Krauseminze ist dieselbe wie die der Pfefferminze. In Nordamerika erntet man von Krauseminze pro acre mehr Kraut als von Pfefferminze, doch ist bei beiden die Ölausbeute vom acre fast die gleiche[2]). In Korneuburg[3]) brachte ein Ar ungedüngten Landes 8,6 kg, dieselbe Fläche gedüngten Landes 15,87 kg trocknes Kraut. In Klausenburg[4]) wurden 3 Schnitte im Jahr erzielt.

Den Einfluß der Kultur und klimatischen Verhältnisse auf die Ausbeute und Beschaffenheit des Krauseminzöls hat F. Rabak[5]) studiert. Die Versuche mit den in Arlington Farm, Va., kultivierten Krauseminzpflanzen erstreckten sich über die Jahre 1908, 1909, 1910 und 1911; die Ernte fand zu verschiedenen Vegetationszeitpunkten statt, nämlich im blütenknospentragenden, im blühenden und im fruchttragenden Entwicklungszustand. Das Kraut wurde sowohl in frischem als auch in trocknem Zustand destilliert, und die dabei erhaltenen Öle in bezug auf ihre Ausbeute und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften miteinander verglichen. Gleichzeitig sammelte Rabak die blätter- und blütentragenden Stengelspitzen des in verschiedenen Entwicklungszuständen befindlichen grünen Krauts in der Absicht, auf diese Weise die Verteilung des Öls in der Pflanze und die Zusammensetzung des Öls der verschiedenen Pflanzenteile kennen zu lernen.

---

[1]) A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, S. 1100.

[2]) U. S. Dept. of Agriculture, Farmers Bull. Nr. 1555, Febr. 1929. — A. F. Sievers, Technical Bull. Nr. 16, Jan. 1928.

[3]) E. Senft, Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchsw. in Österreich **1914**, Heft 3/4.

[4]) B. Pater, Die Heilpflanzenversuchsanstalt der landwirtsch. Akademie in Kolozsvár. Heft 1. Kolozsvár 1914.

[5]) Journ. ind. eng. Chemistry **10** (1918), 275.

Er fand, daß die Ausbeuten von Jahr zu Jahr wechselten; so waren sie in den Jahren 1908 und 1911 bedeutend höher als in den Jahren 1909 und 1910. Die fruchttragende Pflanze lieferte die kleinste Ölmenge, die beste Ausbeute erhielt man aus blühendem Kraut. Trocknes Kraut lieferte immer weniger Öl als frisches.

Das aromatischste Öl lieferte die fruchttragende Pflanze. In bezug auf die Farbe konnte Rabak keine Regelmäßigkeit beobachten, dasselbe gilt für die spezifischen Gewichte und die Refraktion. Die Drehung der Öle aus während verschiedener Reifestadien geerntetem Kraut zeigte für ein und dasselbe Jahr Regelmäßigkeiten, wechselte aber mit dem Erntejahr; dasselbe galt für die Löslichkeit. Das Öl aus blühendem und fruchttragendem Kraut ist leichter löslich als das aus blütenknospentragendem, vermutlich weil jenes mehr Ester und weniger Terpene enthält als dieses. Im allgemeinen war der Geruch der Öle aus trocknem Kraut angenehmer als der der Öle aus frischem Kraut, allerdings machte sich ein krautartiger Nebengeruch bemerkbar. Spezifisches Gewicht, optische Drehung und Refraktion der Öle aus trocknem Kraut waren im Durchschnitt niedriger als die der Öle aus frischem Kraut, auch waren sie besser löslich in 80 %igem Alkohol. Der Estergehalt der Öle wechselte sehr und war am höchsten bei den Ölen aus blühendem und fruchttragendem trocknem Kraut. Durch das Trocknen schien die Bildung von Estern und Alkoholen begünstigt zu werden.

Gewinnung. Krauseminzöl wird in großem Umfang in den Vereinigten Staaten (wo es auch Grünminzöl heißt) in denselben Apparaten und auf dieselbe Weise wie Pfefferminzöl destilliert.

Rabak *(loc. cit.)* erhielt aus ganzem, frischem Kraut im blütenknospentragenden Stadium 0,11 bis 0,23, im Durchschnitt 0,15 % Öl, im blühenden Stadium 0,15 bis 0,26, im Durchschnitt 0,2 % Öl und im fruchttragenden Stadium 0,07 bis 0,24, im Durchschnitt 0,173 % Öl.

Die Produktionsstätten liegen hauptsächlich in Michigan und in Indiana. Der früher in Wayne County (New York) betriebene Anbau hat seit 1911 fast ganz aufgehört. In den zuerst genannten beiden Staaten waren bebaut[1]) 1908 800 acres, 1910 1462, 1911 1726, 1912 2057, 1913 3500 acres.

In dem auf S. 875, Anm. 2 erwähnten Farmers Bull. von 1929 werden mehrere Tausend acres als unter Kultur befindlich bezeichnet.

Nach dem amtlichen Zensusbericht wurden folgende Mengen Krauseminzöl gewonnen:

1909	15 200 kg	350 000 RM.	1921	44 900 kg	1 496 000 RM.
1914	42 700 „	1 000 000 „	1923	29 900 „	754 000 „
1919	13 600 „	612 000 „			

[1]) Berichte von Schimmel & Co. **1908** bis **1914**.

Die Durchschnittsproduktion der letzten Jahre wird auf 35 000 kg geschätzt[1]).

Verwendet wird das Krauseminzöl in den Vereinigten Staaten in der Kaugummi- und Zuckerwarenindustrie.

Die Erzeugung in Deutschland ist unbedeutend, ebenso in England.

In Rußland befinden sich Kulturen in den Gouvernements Tula und Moskau und in einigen angrenzenden Gebieten. Die Produktion ist jetzt wieder so weit entwickelt, daß man hofft, den eigenen Bedarf, der auf 10 000 bis 12 000 kg jährlich geschätzt wird, decken zu können[2]).

Eigenschaften. Grünminz- und deutsches Krauseminzöl sind einander so ähnlich, daß im Handel kein Unterschied zwischen beiden gemacht wird. Es bildet eine farblose, gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem charakteristischen, durchdringenden, anhaftenden, wenig angenehmen Geruch der Krauseminze. Durch Alter und durch Stehen an der Luft wird das Öl dicker und dunkler.

AMERIKANISCHES UND DEUTSCHES ÖL. d_{15° 0,920 bis 0,940; α_D — 34 bis — 56°; n_{D20° 1,482 bis 1,492; S. Z. bis 2; E. Z. 18 bis 36; Carvongehalt (Sulfitmethode, siehe Bd. I, S. 741) 42 bis 67 %; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, die verdünnte Lösung opalisierend bis trübe. Auch bei Verwendung von 90 %igem Alkohol wird die anfangs klare Lösung bei weiterem Alkoholzusatz opal bis trübe.

Etwas abweichende Eigenschaften hatten die Destillate, die in der amerikanischen Filiale von Schimmel & Co. in Garfield N. J. gewonnen waren. Die in unmittelbarer Nähe der Fabrik kultivierten Grünminzpflanzen wurden beim Beginn der Blüte im frischen Zustand destilliert und gaben 0,3 % Ausbeute. Das Öl hatte das spez. Gewicht 0,980, war also wesentlich schwerer als die gewöhnlichen Handelsöle; α_D — 42° 30′. Der Geruch war ganz von dem der Handelsöle verschieden, durchaus nicht pfefferminzartig, sondern erinnerte deutlich an Carvon. Beim Kohobieren des Wassers wurde verhältnismäßig viel Öl erhalten, das schwerer als Wasser war; vielleicht läßt man bei den Handelsölen diesen Anteil durch nicht genügend sorgfältige Destillation verloren gehen, was das abweichende spez. Gewicht jener Öle erklären würde[3]). Nach dem ersten Schnitt, Ende Juli, wurde um Anfang

---

[1]) Zander, Chem. Industrie 51 (1928), 565.

[2]) Derselbe, ebenda 116.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 45.

Oktober ein zweiter gemacht. Die Ölausbeute (ebenfalls aus frischem Kraut) betrug diesmal nur 0,18 %; das Öl war weniger fein im Geruch, spez. Gewicht und Drehung waren niedriger, nämlich d 0,961 und α_D — 37° 20′. Immerhin war dies Öl noch schwerer als die Handelsöle, obgleich diesmal keine im Wasser untersinkende Fraktion beobachtet wurde[1]).

ENGLISCHES ÖL. Zwei von H. J. Henderson[2]) untersuchte englische Öle hatten folgende Konstanten: d_{15° 0,931 und 0,927, α_D — 50° und — 50°, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, beim Verdünnen mit 6 bis 7 Vol. wolkige Trübung.

ÖSTERREICHISCH-UNGARISCHES ÖL[3]). Ausbeute aus nicht getrocknetem Kraut 0,52 %, aus trocknem 1,8 bis 2,5 %. d_{15° 0,936 bis 0,952; α_D — 38 bis — 50°; n_{D20° 1,489 bis 1,493; Carvongehalt 61 bis 72 % (das abgeschiedene Carvon hatte: d_{15° 0,965, α_D — 58° 7′ bis — 59° 50′); löslich in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

RUSSISCHES ÖL. Das russische Öl zeichnet sich durch einen hohen Linalool- und niedrigen Carvongehalt aus. Es besitzt einen faden und nur schwach krauseminzigen Geruch und kann daher als Ersatz für die übrigen Handelssorten nicht dienen. d_{15° 0,883 bis 0,889; α_D — 23 bis — 26°; S. Z. etwa 1; E. Z. 15 bis 25; Carvongehalt (geschätzt!) 5 bis 10 %; Linaloolgehalt etwa 50 bis 60 %; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen und in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

ITALIENISCHES ÖL. Aus dem Kraute von *Mentha viridis* L. aus S. Lazzarro Reale gewann P. Rovesti[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,41 % eines Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,932, α_D — 32,8°, n_D 1,4871, E. Z. 31,9, V. Z. nach Actlg. 104, V. Z. nach Hydrierung und Actlg. 200,9. Das Öl enthielt größere Mengen eines Ketons, wahrscheinlich Carvon.

SPANISCHES ÖL. *Mentha viridis* L. wird in Spanien ebenso wie *M. sativa* L. „*Yerbauena*“ genannt. Das von D. B. Dorronsoro[5]) hergestellte Öl hatte die Konstanten: d_{15° 0,950, α_{D15° — 3° 15′, n_{D15° 1,4914, löslich in 0,5 Vol. (mit mehr Alkohol Trübung)

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 49.

[2]) Pharmaceutical Journ. **79** (1907), 506.

[3]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 55 und K. Irk, Kisérletügyi Közlemények **14** (1911); Pharm. Zentralh. **52** (1911), 1111; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 76.

[4]) Profumi italici **3** (1925), 180.

[5]) Siehe Anm. 2 auf S. 863.

90 %igen Alkohols, in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, unlöslich in 20 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 2,4, E. Z. 53,1. Menthylacetat 18,78 %; E. Z. nach Actlg. 141,2; Gesamtmenthol 41,7 %; freies Menthol 24,57 %; Menthon 0,77 %.

SÜDAFRIKANISCHES ÖL. Im Imperial Institute[1]) ist ein aus Südafrika stammendes Muster von *Mentha longifolia* Huds. untersucht worden, dessen Blätter bei der Destillation 2,4 % ätherisches Öl, gleich 0,98 % der ganzen, trockenen Pflanze gaben. Das farblose Destillationsprodukt hatte den charakteristischen Geruch und Geschmack des Krauseminzöls. $d_{15°}$ 0,947; α_D — 47,6°; n_D 1,4925; Carvongehalt (Sulfitmethode) 70 %.

Zusammensetzung. R. Kane[2]) beobachtete im Öl von *Mentha viridis* einen kristallinischen Bestandteil, der möglicherweise identisch ist mit der von Nelson (siehe später) entdeckten Fettsäure vom Smp. 182 bis 184°. J. H. Gladstone[3]) fand im Grünminzöl Carvon; er erhielt mit Schwefelwasserstoff eine feste Verbindung, aus der er mit Alkalien ein Öl der Formel $C_{10}H_{14}O$ abschied, das den polarisierten Lichtstrahl ebensoviel nach links ablenkte wie das Dillcarvon nach rechts. Gladstone bezeichnete den Körper mit dem unpassenden Namen Menthol.

Aus deutschem Krauseminzöl isolierte F. A. Flückiger[4]) ein l-Carvon von ziemlich niedriger Drehung. A. Beyer[5]) hingegen fand, daß der Drehungswinkel des Carvons aus dem deutschen Öl derselbe wie der des Kümmel- und Dillcarvons ist. Die Menge des im Grünminzöl enthaltenen Carvons ermittelten E. Kremers und O. Schreiner[6]) mit 56 %. Im Grünminzöl findet sich nach H. Trimble[7]) ein von 160 bis 167,5° siedendes Terpen, nach Beyer ein von 168 bis 171° siedender, linksdrehender Kohlenwasserstoff. J. W. Brühl[8]) glaubt aus den Angaben Gladstones auf das Vorkommen von d-Pinen im

[1]) Bull. Imp. Inst. **18** (1920), 350.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 163. — Liebigs Annalen **32** (1839), 286.
[3]) Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1 ff.; Jahresb. f. Chem. **1872**, 816.
[4]) Berl. Berichte **9** (1876), 473.
[5]) Arch. der Pharm. **221** (1883), 283.
[6]) Pharm. Review **14** (1896), 244.
[7]) Americ. Journ. Pharm. **57** (1885), 484.
[8]) Berl. Berichte **21** (1888), 156.

Grünminzöle schließen zu dürfen. Nach F. B. Power[1]) enthält das Öl l-Limonen und wahrscheinlich l-Pinen.

Bei der Darstellung von l-Carvon aus Krauseminzöl unbekannter Herkunft hat F. Elze[2]) als Abfallprodukt ein Öl erhalten, das einen intensiveren Krauseminzgeruch als das Ausgangsmaterial zeigte. Die Konstanten dieses Abfallöls waren: d_{15° 0,917, $\alpha - 28^\circ 0'$. Es enthielt 18 % Ester, als Acetat des Dihydrocuminalkohols berechnet, und wurde fraktioniert destilliert. In der niedrigst siedenden Fraktion war l-Phellandren (Nitrosit, Smp. 105 bis 105,5°), enthalten. Eine Fraktion, die einen ausgesprochenen Krauseminzgeruch besaß, wurde verseift. In der Lauge ließen sich Essigsäure sowie Valeriansäure nachweisen. Der alkoholische Anteil bestand zu 15 % aus Dihydrocuminalkohol (d_{15° 0,9539; $\alpha - 30^\circ 15'$; Naphthylurethan, Smp. 146 bis 147°), der bei der Oxydation mit Beckmannscher Mischung einen Aldehyd (Smp. des Semicarbazons 198 bis 199°) und eine bei 132° schmelzende Säure lieferte. Beim Verseifen der Fraktion verschwand der typische Krauseminzgeruch, so daß, nach Elzes Ansicht, das Acetat des Dihydrocuminalkohols der Geruchsträger des Öls ist[3]).

E. K. Nelson[4]) hat eine Untersuchung eines authentischen amerikanischen Krauseminzöls, das in Michigan aus ausgesuchtem Pflanzenmaterial destilliert war, ausgeführt. Es hatte die Konstanten: $d_{25^\circ}^{25^\circ}$ 0,9290, $\alpha_{D25^\circ} - 52,16^\circ$, n_{D25° 1,4866, E. Z. 12,4, E. Z. nach Actlg. 36,4, lösl. im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols und enthielt etwa 66 % Carvon. In dem vom Carvon befreiten Öl wies Nelson außer Phellandren (Nitrosit) l-Limonen nach, das er durch Überführung in das Nitrosochlorid und Carvoxim (Smp. 71 bis 72°) kennzeichnete.

Das amerikanische Öl enthielt aber kein Dihydrocuminylacetat, das Elze als Träger des Krauseminzgeruchs angesehen hatte, sondern das Acetat des Dihydrocarveols. Nelson

---

[1]) Descriptive Catalogue of Essential Oils. Published by Fritzsche Brothers. New York 1894. S. 33.

[2]) Chem.-Ztg. 34 (1910), 1175.

[3]) H. Walbaum u. O. Hüthig (Journ. f. prakt. Chem. 71 [1905], 472) haben schon früher auf den kräftigen Krauseminzgeruch dieses Esters hingewiesen. Nach A. Blumann u. O. Zeitschel (Berl. Berichte 47 [1914], 2623) hat auch Carveolacetat einen ausgesprochenen Geruch nach Krauseminze.

[4]) U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chem., Circular Nr. 92.

isolierte das Dihydrocarveol aus einem bei 100 bis 115° (10 mm) siedenden Anteil des verseiften Öls. Mit Phthalsäureanhydrid reagierte der Alkohol nur unvollkommen, besser gelang seine Abscheidung durch Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 125°. Das Dihydrocarveol wurde durch die Bestimmung seiner Konstanten, sowie durch Oxydation zu Dihydrocarvon (Smp. des Semicarbazons 200 bis 201° beim schnellen Erhitzen; Smp. des Oxims 88 bis 89°) gekennzeichnet. Der Essigester des Dihydrocarveols roch krauseminzartig.

Außer Essigsäure und vielleicht auch Buttersäure, Capron- oder Caprylsäure enthielt das Öl 0,1 % einer festen, bei 182 bis 184° schmelzenden Säure, die Nelson auch in verschiedenen andern Krauseminzölmustern gefunden hat.

Deutsches Krauseminzöl enthält nach H. Haensel[1]) Dipenten und Cineol.

Das russische Krauseminzöl besteht, wie Schimmel & Co.[2]) gefunden haben, zum größten Teil, nämlich zu 50 bis 60 %, aus l-Linalool. Die von 196 bis 200° siedende Fraktion mit dem Drehungswinkel α_D — 17° 37′ gab beim Oxydieren Citral (Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197°). Die Fraktion 170 bis 175° (α_D — 24° 54′), die etwa 20 % des Öls ausmachte, gab mit Jodol ein bei 113° schmelzendes, kristallinisches Additionsprodukt und enthält demnach Cineol. Sie gab außerdem ein bei 100° schmelzendes Nitrosochlorid, dessen Bildung aller Wahrscheinlichkeit nach auf l-Limonen zurückzuführen ist. Die höchstsiedende Fraktion lieferte das charakteristische, bei 210 bis 211° schmelzende Schwefelwasserstoffcarvon ($[\alpha]_{D17°}$ in 5 %iger Chloroformlösung — 36° 0′). Die Menge des l-Carvons im russischen Öl wird auf 5 bis 10 % geschätzt.

1167. Öl von Mentha silvestris.

Aus trocknem Kraut von *Mentha silvestris* L.[3]) haben Schimmel & Co.[4]) auf Wunsch von Prof. Tschirch in Bern eine kleine Menge Öl destilliert, das in einer Ausbeute von 0,9 %

[1]) Chem. Zentralbl. **1907**, I. 1332.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 28.

[3]) Über *Mentha silvestris* und andere *Mentha*-Arten siehe E. M. Holmes, Perfum. Record **16** (1925), 147; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 62.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 70.

erhalten wurde. Es war hellgelb und hatte einen faden, schwach minzigen Geruch. d_{15° 0,9852; α_D — 132° 52′; n_{D20° 1,46856.

Ein auf Cypern hergestelltes Öl von *Mentha silvestris* L., das der Firma Schimmel & Co.[1]) vom Imperial Institute in London übersandt worden war, hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,9701, α_D + 31° 30′, n_{D20° 1,49544, S. Z. 2,4, E. Z. 20,9, E. Z. nach Actlg. 171,4, löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigte geringe Opalescenz, der Geruch war schwach minzig und die Farbe gelb. Die nach der Acetylierung des Öls gefundene Verseifungszahl 171,4 kann in diesem Falle für den Mentholgehalt, der sich daraus zu scheinbar 54,8 % berechnen würde, in keiner Weise maßgebend sein, denn das Öl enthält tatsächlich nur wenig Menthol; der minzige Geruch rührt in erster Linie von Pulegon her, das in dem Öl zu 40 % vorkommt (abgeschieden mit neutralem Natriumsulfit). Außerdem ließ sich noch ein Phenol (wahrscheinlich Carvacrol) nachweisen, weshalb anzunehmen ist, daß auch dieses mit verestert wird und die Acetylierungszahl erhöht. Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Menthol, Pulegon und einem Phenol ist das Öl weder als Pfefferminzöl noch als Poleiöl oder Origanumöl zu brauchen.

An einem ebenfalls auf der Insel Cypern angeblich aus dem Kraut von *Mentha silvestris* destillierten Öl hat man im Imperial Institute[2]) folgende Eigenschaften bestimmt: d_{15° 0,9687, α_D + 31° 58′, V. Z. 24,9, V. Z. nach Actlg. 175,5, löslich in 2,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

Aus dem Kraute von *Mentha silvestris* L. aus Carpasio und Fondi wurden nach P. Rovesti[3]) mit einer Ausbeute von 0,187 % und 0,1915 % nach Pulegon riechende Öle mit folgenden Konstanten gewonnen: d_{15° 0,947 und 0,932, α_{D20° — 16,14° und + 9,52°, löslich in 3,1 und 2,2 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 20,5 und 41,01, V. Z. nach Actlg. 154,9 und 124,5, Gesamtmenthol 47,43 % und 36,28 % (berechnet), Pulegon 21,23 % und 17,19 % (bestimmt mit Bisulfitlösung).

Aus der frischen, bei Messina wachsenden *Mentha silvestris* L. gewannen G. Romeo und U. Giuffré[4]) durch Wasserdampf-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 124.

[2]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 432.

[3]) Profumi italici **3** (1925), 178.

[4]) Annali di Chim. applic. **17** (1927), 85.

destillation 0,25 % eines bräunlichen, minzenartig riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9687, $\alpha_{D20°}$ + 20° 15′, $n_{D20°}$ 1,4841, löslich in 1 Vol. 75 %igen Alkohols, S. Z. 1,4, V. Z. 82,6, Ester (als Menthylacetat berechnet) 28,71 %, V. Z. nach Actlg. 178,9, freie Alkohole (als Menthol berechnet) 30,84 %, gebundene Alkohole 22,62 %. Ferner waren Spuren von Ketonen und Aldehyden zugegen.

Rutowski, Winogradowa und Kondratski[1]) destillierten bei Jalta in der Krim wildwachsende *Mentha silvestris* L. Das aus blühendem Kraut in einer Ausbeute von 0,22 % erhaltene Öl zeigte: $d_{20°}$ 0,9466, α_D — 28,48°, $n_{D20°}$ 1,4780, S. Z. 1,05, E. Z. 77,69, E. Z. nach Actlg. 119,07, löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols. Abgeblühtes, an der Sonne getrocknetes Kraut gab 0,08 % blaues Öl. $d_{20°}$ 0,950; $n_{D20°}$ 1,4778; S. Z. 1,09; E. Z. 89,31; E. Z. nach Actlg. 144,84; löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Das von Schimmel & Co. hergestellte, zweifellos aus botanisch richtig bestimmtem Material destillierte Öl weicht, ebenso wie das Öl aus der Krim, in seinen Eigenschaften erheblich von den übrigen beschriebenen ab. Es möge deshalb hier darauf hingewiesen werden, daß 21 schwierig zu unterscheidende Subspecies mit 150 Varietäten von *Mentha silvestris* L. bekannt sind. Siehe J. Briquet in Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, IV. Teil, Abteilung 3a, S. 321.

1168. Öl von Mentha rotundifolia.

Ein der Firma Schimmel & Co.[2]) aus Algier übersandtes kleines Muster des Öls von *Mentha rotundifolia* L. war dunkelorangegelb gefärbt und hatte einen dumpfigen, schwachen, etwas stechenden Geruch, der entfernte Ähnlichkeit mit dem Geruch des Krauseminzöls hatte. Die Eigenschaften waren folgende: $d_{15°}$ 0,9777, α_D — 37° 30′, $n_{D20°}$ 1,49471, S. Z. 1,5, E. Z. 71,2, E. Z. nach Actlg. 209. Das Öl war in jedem Verhältnis mischbar mit 90 %igem Alkohol und löste sich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols; beim Verdünnen traten sofort starke Trübung und Abscheidung von Öltröpfchen ein.

[1]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau 1925, Heft 11, S. 83.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 80.

1169. Öl von Mentha rotundifolia var. glabrescens.

Aus einer bei Argenta wachsenden *Mentha rotundifolia* Huds. var. *glabrescens* T. L. wurde nach P. Rovesti[1]) durch Wasserdampfdestillation mit einer Ausbeute von 0,18 % ein im Geruch an Polei erinnerndes Öl mit folgenden Konstanten gewonnen: $d_{15°}$ 0,963, α_D + 19,3°, n_D 1,4881, löslich in 1,9 Vol. 85 %igen Alkohols, E. Z. 20,5, V. Z. 63,4, Gesamtalkohol 18,50 % (als Menthol berechnet).

1170. Öl von Mentha sativa.

Mentha sativa L. wird in Spanien, ebenso wie *Mentha viridis* L., *„Yerbauena"* genannt. Das von D. B. Dorronsoro[2]) aus Kraut, das bei Malaga gewachsen war, destillierte Öl war gelbgrün, roch stark nach Pfefferminze und hatte einen scharfen, bitteren, minzähnlichen Geschmack. $d_{15°}$ 0,9385; $\alpha_{D15°}$ + 19° 50′; $n_{D15°}$ 1,4865; löslich in jedem Verhältnis 80 und 90 %igen und in 4 Vol. 70 %igen Alkohols; S. Z. 1,98; E. Z. 10,56 = 3,72 % Menthylacetat; E. Z. nach Actlg. 37,16 = 10,64 % Gesamtmenthol.

1171. Öl von Mentha niliaca.

Aus der frischen, blühenden, in Italien an der französischen Grenze vorkommenden *Mentha niliaca* Jacq. (= *Mentha sapida* Malin = *M. nemorosa* Willd.)[3]) gewannen G. und P. Rovesti[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,29 % eines strohgelben, ähnlich aber weniger fein als das Öl von *M. velutina*[5]) riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{22°}$ 0,9061, $\alpha_{D25°}$ − 39,71°, $n_{D25°}$ 1,4981, löslich in 1,8 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 2,3, E. Z. 21, E. Z. nach Actlg. 162,8, Ketongehalt[6]) (als $C_{10}H_{14}O$ berechnet) 28,07 %.

[1]) Profumi italici 3 (1925), 178.

[2]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid 29 (1919).

[3]) Nach dem *Index Kewensis*.

[4]) Profumi italici 4 (1926), 289.

[5]) Siehe das folgende Öl.

[6]) Nähere Angaben fehlen in der Originalarbeit.

1172. Öl von Mentha velutina.

Mentha velutina Lej (= *Mentha gratissima* Wigg. = *Mentha dulcissima* Dum. = *Mentha sylvestris* L.[1]); vielleicht ein Bastard von *Mentha longifolia* und *M. rotundifolia*), eine *Mentha*-Art, die in der Provinz Caserta (Italien) massenhaft vorkommt, ist durch ihren aromatischen, an deutsche Krauseminze erinnernden, aber feineren Geruch ausgezeichnet. Aus der im August gesammelten frischen Pflanze gewannen G. und P. Rovesti[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,29 % eines Öls mit folgenden Konstanten: d_{18° 0,8923, α_{D21° — 28,6°, n_{D22° 1,4971, löslich in 1,8 Vol. 75 %igen Alkohols, S. Z. 1,9, E. Z. 10,2, E. Z. nach Actlg. 41,3, Carvongehalt 23,3 % (Sulfitmethode).

1173. Öl von Mentha satureioides.

Aus dem welken Kraute von *Mentha satureioides* R. Br., einer unter dem Namen „Brisbane pennyroyal" bekannten, aus dem Dalby Distrikt Queenslands stammenden, in Australien sehr verbreiteten Pflanze, gewannen T. G. H. Jones und F. Berry-Smith[3]) 0,2 % eines dem Poleiöl des Handels ähnelnden Öls. Es enthielt wie jenes Pulegon, und zwar 40 %. Ferner waren 20 bis 30 % l-Menthon, 12 % l-Menthol und 8 % Menthylacetat zugegen[4]).

1174. Öl von Mentha rubra.

Rote Minze, *Mentha rubra* Sm., die sich neben andern *Mentha*-Arten in der landwirtschaftlichen Landesversuchsanstalt in Brünn fand, zeigte nach J. Appl[5]) einen ausgesprochenen Geruch nach Bergamotten, enthielt aber nur geringe Mengen ätherisches Öl.

1175. Perillaöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die in Japan unter dem Namen *„Shiso"* bekannte *Perilla nankinensis* Decne. (*Perilla arguta* Benth.; *Ocimum crispum* Thunb.) ist eine einjährige, in China

[1]) Nach dem *Index Kewensis*.

[2]) Profumi italici 4 (1926), 288.

[3]) Proceed. Royal Soc. Queensland 37 (1925), 89. Nach Bull. Imp. Inst. 25 (1927), 163.

[4]) Nähere Angaben fehlen in dem Referat.

[5]) Ergebnisse der Kultur von Arzneipflanzen im Jahre 1923. Sonderabdruck aus den Mitteilungen der deutschen Sektion des mährischen Landeskulturrates, S. 7.

und Japan vorkommende, rotblühende Labiate. Aus den Samen gewinnt man 40 % eines aromatischen, fetten, schnell trocknenden Öls, das hauptsächlich in der Lackindustrie Verwendung findet. Zu diesem Zweck werden die Pflanzen (auch von *Perilla ocimoides* L.) in Ostasien im großen angebaut. Die aromatischen Blüten, die ebenso wie die Blätter als Küchengewürz dienen, enthalten ein dünnflüssiges, blaßgelbes bis grünliches ätherisches Öl von eigentümlichem, nicht sehr angenehmem, cuminartigem Geruch. Ein der Firma Schimmel & Co.[1]) aus Yokohama zugesandtes Muster hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9265, α_D — 90°, $n_{D20°}$ 1,49835, löslich in 0,3 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisierte.

An zwei späteren Proben[2]) aus Japan wurden folgende Konstanten ermittelt: $d_{15°}$ 0,9215 und 0,9357, α_D — 92° 5′ und — 84° 10′, $n_{D20°}$ 1,49687 und 1,49941. Zur Lösung genügten 0,2 Volumen 90 %igen Alkohols, bei dem an erster Stelle angeführten Öl trat aber beim Verdünnen leichte Opalescenz auf. Der nach der Sulfitmethode bestimmte Gehalt an Perillaaldehyd betrug 50 und 49 %.

Etwas abweichende Eigenschaften hatte ein viertes Muster[2]), dessen Reinheit daher wohl bezweifelt werden kann: $d_{15°}$ 0,9521, α_D — 69° 35′, $n_{D20°}$ 1,50308, löslich in 0,3 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols, Aldehydgehalt 40 %.

Aus l'Ain (Frankreich) stammendes Kraut ohne Wurzeln lieferte bei der Destillation 0,045 % braunrotes Öl. $d_{25°}$ 0,9320; α_D — 93°; V. Z. 240; Aldehydgehalt 55 %. Es enthielt 5 % einer bei 130° schmelzenden Säure[3]).

Zusammensetzung. Das von Schimmel & Co.[1]) untersuchte Öl verband sich sowohl mit saurem als auch mit neutralem Natriumsulfit, und es ließen sich auf diese Weise 50 % eines Aldehyds abscheiden, der im Geruch eine gewisse Ähnlichkeit mit Cuminaldehyd hatte, von diesem aber durchaus verschieden war, wie auch unter anderm daraus hervorgeht, daß er mit neutralem Natriumsulfit reagiert. An einer Probe, die über die Sulfitverbindung sorgfältig gereinigt und zunächst mit Wasserdampf, dann noch im Vakuum destilliert worden war, wurden folgende

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 136.

[2]) Ebenda **1929**, 72.

[3]) Fisch u. Gattefossé, Parfum. moderne **12** (1919), 101.

Konstanten ermittelt: Sdp. 91° (4,5 mm), 104° (9 mm), 235 bis 237° (750 mm), $d_{20°}$ 0,9645, $d_{15°}$ 0,9685, α_D — 146°, $[\alpha]_D$ — 150,7°, $n_{D20°}$ 1,50693. Das ebenfalls linksdrehende Oxim hatte den Schmelzpunkt 102°, das Phenylhydrazon schmolz bei 107,5°. Sowohl mit aufgeschlämmtem Silberoxyd als auch mit Hilfe von Beckmannscher Chromsäurelösung wurde der Aldehyd zu der entsprechenden Säure oxydiert. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet sie zarte, weiße Schüppchen vom Smp. 130°.

Dieser „Perillaaldehyd" ist dann später von F. W. Semmler und B. Zaar[1]) näher untersucht worden, wobei sie in ihm einen Dihydrocuminaldehyd $C_{10}H_{14}O$ erkannt haben. Die von ihnen gefundenen Konstanten sind: Sdp. 104 bis 105° (10 mm), $d_{15°}$ 0,9617, $[\alpha]_D$ — 146°, n_D 1,50746, Mol.-Refr. gef. 46,40, ber. f. $C_{10}H_{14}O$ /$_2$ 45,52. Das Semicarbazon schmilzt bei 199 bis 200° (aus Alkohol).

Durch Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure wurde aus dem Perillaaldehyd der zugehörige Perillaalkohol, $C_{10}H_{16}O$[2]), erhalten: Sdp. 119 bis 121° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9640, $[\alpha]_D$ — 68,5°, n_D 1,49964. Der Acetylester siedet bei 123 bis 126° (13 mm): $d_{20°}$ 0,9785, $[\alpha]_D$ — 48°, n_D 1,48142. Das Chlorid des Perillaalkohols zeigt die Eigenschaften: Sdp. 99 bis 101° (12 mm), $d_{20°}$ 0,9861, $[\alpha]_D$ — 60°, n_D 1,49728. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand aus dem Chlorid Limonen ($[\alpha]_D$ — 51,5°; Smp. des Tetrabromids 104 bis 105°). Aus dem Perillaaldoxim bildet sich beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Perillasäurenitril (Sdp. 116 bis 118° bei 11 mm; $d_{20°}$ 0,9439; $[\alpha]_D$ — 115°; n_D 1,49775). Die zugehörige Perillasäure zeigt die Eigenschaften: Smp. 130 bis 131° (aus verd. Alkohol), Sdp. 164 bis 165° (10 mm), $[\alpha]_D$ — 20° (in 25 %iger alkoholischer Lösung), Smp. des Dibromids 166 bis 167°.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß dem Perillaaldehyd das Skelett des Limonens zu Grunde liegt und daß also eine reduzierbare doppelte Bindung der Aldehydgruppe benachbart steht. Tatsächlich wurde durch Behandlung der Perillasäure

---

[1]) Berl. Berichte 44 (1911), 52.

[2]) Perillaalkohol ist im Gingergrasöl sowie im Öl von *Cymbopogon caesius* enthalten.

mit Natrium in amylalkoholischer Lösung die Dihydroperillasäure, $C_{10}H_{16}O_2$, erhalten: Smp. 107 bis 109°, Sdp. 152 bis 153° (10,5 mm), $[\alpha]_D + 0$, Smp. des Dibromids 116 bis 117°. Der Methylester siedet bei 105 bis 106° (11 mm): $d_{19°}$ 0,9732, n_D 1,46768. Durch Reduktion des Esters mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise erhielt Semmler den Dihydroperillaalkohol $C_{10}H_{18}O$: Sdp. 114 bis 115° (10 mm), $d_{19°}$ 0,9284, $[\alpha]_D + 0$, n_D 1,48191. Der Alkohol riecht angenehm rosenartig.

Nach dieser Untersuchung ist der Perillaaldehyd als ein 1-Methylal-4-isopropenylhexen-(1) anzusprechen. Siehe Bd. I, S. 541.

Die nahe Verwandtschaft des Perillaaldehyds mit dem Limonen ließen die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs in dem Öl vermuten. Tatsächlich konnten Schimmel & Co.[1]) auch l-Limonen in ihm nachweisen (Tetrabromid, Smp. 104°), und zwar in einer Menge von etwa 9 %. Weiterhin wurde eine Fraktion vom Sdp. 114 bis 116° (4 mm), die bereits in der Vorlage erstarrte, abgetrennt. Auf Filtrierpapier getrocknet, hinterblieben farblose, lange, harte Nadeln vom Smp. 128° und von eigentümlichem an Sellerie oder Petersilie erinnerndem Geruch. Von einer weiteren Untersuchung mußte abgesehen werden, da die Menge zu gering war.

Von Terpenen enthält das Öl nach S. Furukawa und Z. Tomizawa[2]) außer Limonen auch etwas α-Pinen.

Die Genannten stellten 2 stereoisomere Oxime des Perillaaldehyds her. Das α-anti-Aldoxim (Smp. 102°) dieses Aldehyds war 2000mal so süß wie Zucker und vier- bis achtmal so süß wie Saccharin. Das β-syn-Aldoxim (Smp. 129°) war merkwürdigerweise nicht süß. An neuen Derivaten wurden dargestellt: Das Hydrochlorid des Oxims (Smp. 114°) und das Amid der Perillasäure (Smp. 164 bis 165°).

Als Ergebnis ihrer Untersuchungen über die Entstehung und die Zusammensetzung des ätherischen Öls in der Pflanze berichten Furukawa und Tomizawa folgendes: Die aus dem frischen Kraut in verschiedenen Entwicklungsstadien destillierten Öle ließen erkennen, daß der Aldehydgehalt allmählich

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 35.

[2]) Journ. chem. Ind. Tokyo **23** (1920), 342. Nach Journ. chem. Soc. **118** (1920), I. 750.

bis zum Ende der Blütezeit auf Kosten der Ester zunahm, während die aus getrockneten Pflanzen gewonnenen Öle sich umgekehrt verhielten. Um die in den grünen Teilen enthaltenen Glucoside zu spalten und in Öl überzuführen, muß man das Enzym zu erhalten suchen und darum die Pflanze bei niederer Temperatur trocknen.

1176. Öl von Perilla citriodora.

Die vor einigen Jahren bei Tokyo aufgefundene Labiate *Perilla citriodora* Makino ähnelt in ihrem Aussehen sehr der *P. ocimoides* L., unterscheidet sich aber von der genannten Art durch den Geruch nach Lemongrasöl, den ihre Blätter beim Reiben entwickeln. Aus der getrockneten Pflanze konnten Kondo und Yamaguchi[1]) 2 bis 3 % eines ätherischen Öls vom spezifischen Gewicht 0,911 bis 0,913 gewinnen.

Das Öl enthielt 59,26 % Citral. Das nach Entfernung des Citrals übrigbleibende Öl wurde bei 25 mm Druck fraktioniert; aus dem bei 90 bis 100° übergehenden Destillat (49 % der citralfreien Anteile) isolierte man einen neuen Körper, der die empirische Formel $C_{10}H_{14}O$ hatte und Perillen[2]) genannt wurde.

```
HC=====C·CH3
 ‖      ‖
HC      C·CH2·CH2·C(CH3):CH2.
  \    /
    O
```

Perillen (Sdp. 185 bis 186°; d 0,9017; α_D 0°; $n_{D21°}$ 1,4705) ist eine farblose, wohlriechende Flüssigkeit, die allmählich braun wird und wahrscheinlich vorstehende Konstitutionsformel hat.

Mit Brom nimmt Perillen eine purpurrote Färbung an, die rasch in Grün übergeht. Durch Reduktion wurde ein Dihydroperillen (Sdp. 182°; $d_{22°}$ 0,8852; $n_{D22°}$ 1,4576) gewonnen. Aus den übrigen Fraktionen (100 bis 120°, 5 %; 120 bis 130°, 9 %; über 130°, 6 %; Rückstand, 31 %) konnte man noch eine Verbindung isolieren, die durch folgende Konstanten charakterisiert wurde: Sdp. 251°, $d_{11°}$ 0,9088, $n_{D11°}$ 1,5018, $[\alpha]_D$ — 4,358°.

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan 446 (1919), 263. Nach Journ. chem. Soc. 116 (1919), 492 und Parfum. moderne 12 (1919), 148.

[2]) Die Bezeichnung Perillen ist irreführend, da sie auf einen Kohlenwasserstoff, nicht aber auf ein Furfuranderivat schließen läßt. Vielleicht hat Kondo die Substanz „Perillan" genannt, und es liegt nur ein Druckfehler vor.

1177. Öl von Collinsonia anisata.

Collinsonia anisata Sims = *Micheliella anisata* (Sims) Briq. ist eine in den sandigen Kiefern- oder Eichenwäldern von Süd-Carolina bis Florida und Alabama wachsende Labiate. Die Blätter der ein bis zwei englische Fuß lang werdenden, im September blühenden Pflanze riechen nach Anis und wurden zeitweilig medizinisch als Carminativum und Stomachicum unter dem Namen „Citronell Tee" verwendet.

Aus der frischen blühenden Pflanze, die bei Auburn, Alabama, gesammelt worden war, gewannen E. R. Miller und J. K. Hunt[1]) etwa 0,14 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $\alpha_{D21°}$ — 0,4° bis — 2,3°, $n_{D19,2°}$ 1,5185 bis 1,5225, S. Z. 0,43 bis 3,4, V. Z. 9,13 bis 21,2, Methoxyl 16,6 bis 17,1 %.

Das Öl enthielt etwa 80 % Methylchavicol (Oxydation zu Anissäure, Smp. 183°), Salicylsäure, ein nicht identifiziertes Terpen, einen Aldehyd (rote Färbung mit Schiff's Reagens), ein Keton (positive Reaktion mit Mullikens Reagens) und vielleicht Safrol (Geruch nach Piperonal bei der Oxydation).

1178. Öl von Mosla japonica.

Die in Japan einheimische und wegen ihres Thymolgehalts dort auch angebaute, krautartige *Mosla japonica* Maxim. gibt nach Shimoyama[2]) bei der Destillation im trocknen Zustand 2,13 % eines braunroten, linksdrehenden Öls vom spez. Gewicht 0,820 (?). Es enthielt 44 % Thymol und in dem zwischen 170 und 180° siedenden Anteil wahrscheinlich auch Cymol.

Ein von K. Hoshino[3]) untersuchtes Öl hatte folgende Eigenschaften: d 0,9154, α_D 1,0° (die Richtung des Drehungswinkels wird nicht angegeben), $n_{D20°}$ 1,4996, E. Z. 4,5, Thymolgehalt 50,06 %. Es war fast unlöslich in 70 %igem Alkohol, aber löslich in 2 Volumen 80 %igen Alkohols. Zur Bestimmung der Terpene wurde das phenolfreie Öl über Natrium destilliert und in 6 Fraktionen gesammelt. Es konnten Phellandren, p-Cymol, γ-Terpinen, Caryophyllen, Cadinen und wahrscheinlich

---

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 14 (1925), 1096.

[2]) Apotheker-Ztg. 7 (1892), 439; Jahresb. f. Pharm. 1892, 465.

[3]) Journ. chem. Ind. Tokyo 22 (1919), 557. Nach Journ. Soc. chem. Industry 38 (1919), A. 877.

Sabinen festgestellt werden. Genauere Angaben fehlen in dem Referat.

Nach einer Veröffentlichung von Y. Murayama[1]) sollte in dem Öl nicht Thymol, sondern Carvacrol enthalten sein. Wie aber Herr Y. Asahina der Firma Schimmel & Co.[2]) mitteilte, war das von Murayama untersuchte Öl nicht von *Mosla japonica* Maxim., sondern von *M. Hadai* Nakai gewonnen worden.

Bei einer späteren Untersuchung fand Murayama[3]) ein anscheinend neues Terpen, das er Moslen nannte (siehe Bd. I, S. 335). Moslen ist aber nach Longuet identisch mit Crithmen (vgl. Seefenchelöl S. 512), und dieser Kohlenwasserstoff ist, wie Richter und Wolff[4]) gezeigt haben, nichts anderes als γ-Terpinen, dessen Vorkommen im Öl schon von Hoshino (siehe oben) behauptet worden ist.

1179. Öl von Mosla grosserrata.

Mosla grosserrata Maxim. ist eine unter dem Namen *„Himeshiso"* in Japan bekannte, wildwachsende, einjährige Labiate, mit eiförmigen Blättern und purpurfarbigen Blüten in Trauben, die 1 bis 2 Fuß hoch wird. Durch Destillation des frischen, nicht mehr blühenden Krautes erhielt S. Furukawa[5]) 0,24 % eines ätherischen Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9137, $[\alpha]_D$ —3°, S. Z. 0. Das Öl enthielt 25 % Carvacrol, 1 % Thymohydrochinon, 0,5 % Thymochinon und Thymochinhydron. Aus dem phenolfreien Öl (d 0,8841; E. Z. 17,68; E. Z. nach Actlg. 51,2) wurden ungefähr 40 % p-Cymol isoliert. Ferner konnten Phellandren und Terpinen nachgewiesen werden. Wie die einzelnen Bestandteile identifiziert wurden, geht aus dem Referat nicht hervor.

Das von Murayama[6]) in dem Öl aufgefundene Moslen ist, wie bei dem vorhergehenden Öl dargetan wurde, identisch mit γ-Terpinen.

---

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1909**, Novemberheft; Pharm. Zentralh. **51** (1910), 35.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 46.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1921**, Nr. 475.

[4]) Berl. Berichte **60** (1927), 477; **63** (1930), 1714.

[5]) Journ. chem. Ind. Tokyo **22** (1919), 382. Nach Journ. Soc. chem. Industry **38** (1919), A. 877.

[6]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1921**, Nr. 475.

1180. Öl von Mosla punctata.

Das lufttrockne Kraut von *Mosla punctata* Maxim. enthält nach Y. Murayama[1]) etwa 1 % eines gelblichen, wohlriechenden ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{4°}^{16°}$ 0,8966, α_D — 9,06°, E. Z. 16, E. Z. nach Actlg. 36,4. Als Hauptbestandteil wurde das Keton „α-Mujone"[2]) identifiziert. Die hochsiedenden Fraktionen enthielten ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 125 bis 128° [12 mm]; $d_{4°}^{16°}$ 0,9259; $\alpha_{D16°}$ + 2,16°; $n_{D16°}$ 1,5162). In dem Öl waren phenolartige Bestandteile, wie sie in den Ölen andrer *Mosla*-Arten vorkommen, nicht enthalten.

1181. Öl von Elsholtzia cristata.

Y. Asahina und Y. Murayama[3]) haben das Öl von *Elsholtzia cristata* Willd., einer Labiate, die man früher in Japan als Antipyreticum und Diureticum angewendet hat, die jetzt aber zu den obsoleten Arzneimitteln gehört, dargestellt und untersucht. Das trockne Kraut liefert 2 % ätherisches Öl, das eine gelbe, allmählich sich bräunende, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch bildet. $d_{15°}$ 0,970; α_D — 2,7°; S. Z. 0; V. Z. 1,8; V. Z. nach Actlg. 14,7. Es siedet hauptsächlich zwischen 210 und 215°. Weder beim Schütteln mit Kalilauge noch mit Bisulfitlauge wurde ein nennenswerter Teil des Öls gelöst; auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wurde kein Jodmethyl abgespalten. Mit Semicarbazidchlorhydrat lieferte das Öl ein Semicarbazon vom Smp. 171°, mit Hydroxylaminchlorhydrat ein Oxim vom Smp. 54°; das aus diesen Derivaten wiedergewonnene Keton stellte ein fast farbloses, leicht bewegliches, eigentümlich aromatisch riechendes Öl dar vom Sdp. 87 bis 88° (10 mm); 112° (31 mm); 210° (764 mm); $d_{20°}$ 0,9817; α_D ± 0; $n_{D20°}$ 1,48424. Die Autoren nennen das Keton Elsholtziaketon; es hat die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$. Bei der Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure nach Clemmensen lieferte es in schlechter Ausbeute eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, die kein Semicarbazon mehr bildet. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zu Isovaleriansäure, die durch die Analyse des Silber-

[1]) Yakugakuzasshi, **1919**, 450, 663. Nach Perfum. Record **11** (1920), 11.

[2]) Vielleicht ist α-Thujon gemeint.

[3]) Arch. der Pharm. **252** (1914), 435.

salzes und die Überführung in Isovaleranilid (Smp. 115°) gekennzeichnet wurde. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Natrium auf das Elsholtziaketon entstand Elsholtziasäure $C_6H_6O_3$ vom Smp. 134°.

Später konnten Asahina und S. Kuwada[1]) die Identität des Ketons (3-Methyl-2-isovalerylfuran) mit der Verbindung I beweisen. Elsholtziaketon gab bei der Einwirkung von Äthylnitrit und Natrium in Äther Elsholtziasäure $C_6H_6O_3$ (3-Methylfuran-2-carbonsäure) und Isobutyraldoxim.

```
HC——C·CH3                      HC——C·CH3
||   ||                        ||   ||
HC   C·CO·CH2·CH(CH3)2         HC   C·COOH
  \ /                            \ /
   O                              O
Elsholtziaketon.               Elsholtziasäure.
```

1182. Patchouliöl.

Oleum Foliorum Patchouli. — Essence de Patchouli. — Oil of Patchouly.

Herkunft. Eine Anzahl in den Tropen wachsender Labiaten besitzt einen charakteristischen, patchouliartigen Geruch; sie werden zwar sämtlich im getrockneten Zustand von der einheimischen Bevölkerung zum Parfümieren von Teppichen, Schals und andern gewebten Waren verwendet oder auch zum Fernhalten von Insekten in die Kleider gelegt, aber nur einige von ihnen werden zur Gewinnung ihrer ätherischen Öle benutzt.

1. *Pogostemon patchouli* Pell. (*P. suavis* Ten.[2]); *P. cablin* Benth.; *Mentha cablin* Blanco; non *P. Heyneanus* Benth.), die echte Patchoulipflanze des Handels (*Dhelum* oder *Tilam Wangi* der Eingeborenen), ist auf den Philippinen heimisch[3]) und wird hauptsächlich in den Straits Settlements auf Pinang, Singapur und in der Provinz Wellesley meist von Chinesen kultiviert. Die getrockneten Blätter dieser nicht blühenden Pflanze werden entweder an Ort und Stelle destilliert oder kommen in Ballen gepreßt in den europäischen oder amerikanischen Handel. Anbauversuche mit ihr sind gemacht worden auf Java, Celebes[4]),

[1]) Acta phytochim. 2 (1924), 1. Nach Chem. Zentralbl. **1924**, II. 1693.

[2]) Kew Bull. **1908**, 78; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 76.

[3]) E. M. Holmes, Perfum. Record 4 (1913), 369 bis 371, 418 bis 420. — Vgl. auch Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 222; **80** (1908), 349.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 57.

Sumatra, Mauritius und Réunion[1]), auf Mayotta[2]), den Seychellen[3]), auf den westindischen Inseln Dominica, Guadeloupe und Martinique, sowie in Paraguay[4]).

2. *Pogostemon Heyneanus* Benth. (*P. patchouli* Dalz. et Gibs.) ist in Indien heimisch, wo sie sich in den Gärten der Eingeborenen findet; sie bildet aber dort keine Handelsware. Dieselbe Pflanze[5]) wird in größeren Mengen auf Java, wo sie „*Dilem*" heißt, angebaut. Das blühende, getrocknete Kraut ist das blühende javanische Patchoulikraut oder Dilemkraut des Handels.

3. Das wilde Patchoulikraut, das die Eingeborenen in Singapur bei der Destillation des echten Krautes zusetzen, ist nach Holmes[6]) eine Form von *P. Heyneanus,* die sich von dieser durch einen schlafferen Wuchs und durch eine schlankere und mehr unterbrochene Blütenähre unterscheidet.

4. Die Stammpflanze des nichtblühenden Java-Patchoulikrautes ist noch nicht sicher bestimmt, sie ähnelt aber sehr der *P. paniculata* Benth.[6]).

5. *Microtaena cymosa* Prain (*Plectranthus patchouli* Clarke)[7]) wird in Assam (im Kashia-Gebirge) angebaut und ist auch in Burma gefunden worden. Das Kashia-Patchoulikraut kam früher auch in Calcutta auf den Markt[6]), besonders, wenn der Preis für das echte Kraut sehr hoch war.

6. *Microtaena robusta* Hemsl. liefert das chinesische Patchouli, das bisher nicht in den europäischen Handel gebracht worden ist. Die Pflanze ist heimisch in Szetschuan, kommt aber auch in Kwangtung vor[6]).

Von welcher Pflanze das in Neuguinea wildwachsende Patchoulikraut (siehe S. 906)[8]) stammt, ist nicht bekannt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 36.

[2]) Ebenda April **1908**, 124.

[3]) Chalot, L'Agronomie coloniale **16** (1927), 353.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1887**, 24.

[5]) Nicht *Pogostemon comosus* Miq., wie Holmes früher angenommen hatte.

[6]) E. M. Holmes, Perfum. Record **4** (1913), 369 bis 371, 418 bis 420. — Vgl. auch Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 222; **80** (1908), 349.

[7]) Kew Bull. *loc. cit.*

[8]) P. Preuß, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 25.

Kultur und Destillation. Über den Anbau und die Destillation des Patchoulikrautes in Singapur macht J. Fisher, der früher dort eine Destillationsanlage betrieb, folgende Angaben[1]):

„Die von den Eingeborenen *„Dhelum Wangi"* genannte Pflanze (*Pogostemon patchouli* Pell.) wird in geeigneten, an der Küste gelegenen Ländereien angebaut. Da die kultivierte Pflanze nicht blüht, so vermehrt man sie durch Ableger, die man, bis sie Wurzeln getrieben haben, durch Stücke von Kokosnußschalen gegen die Sonne schützt. Die Ernte, die dreimal im Jahr stattfinden kann[2]), geschieht bei trockenem Wetter; man pflückt die grünen Teile der Pflanzen ab, entfernt abgestorbene Blätter und die Stiele und trocknet sie im Schatten großer Schutzdächer auf Horden von Bambus, durch die die Luft von unten zutreten kann, möglichst rasch unter häufigem Umwenden. Wenn sie fast trocken sind und nur noch soviel Feuchtigkeit besitzen, um eine geringe Gärung zuzulassen, schichtet man die Blätter auf Haufen und läßt sie sich leicht erwärmen[3]). Dann werden sie wieder ausgebreitet und ganz getrocknet. Ein Zusatz von 25 % des wilden Patchoulikrauts *„Dhelum Outan"* soll den Wohlgeruch des Destillats vermehren.

Die Destillation wird ausgeführt, indem man den in einem besonderen Dampfkessel erzeugten Dampf durch die in eine Destillierblase gefüllten Blätter leitet. Die Spannung des Dampfes soll $1\frac{1}{3}$ Atmosphäre nicht übersteigen. Unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute etwa 1,5 %. Durch Dampf von höherem Druck würde man etwas mehr Öl gewinnen, seine Qualität würde indessen darunter leiden. Die Blasen sind manchmal mit einem Dampfmantel versehen, wodurch die Kondensation des Dampfes zu Anfang der Destillation vermieden wird."[4])

---

[1]) Sawer, Odorographia. Bd. I, S. 297.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1902**, 38.

[3]) Nach A. E. C. Doscas (The Malayan agricult. Journ. **12** [1924], 12) suchte man neuerdings beim Trocknen der Blätter jede Gärung sorgfältig zu vermeiden. Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 57.

[4]) Weitere Mitteilungen von dem Kurator des Regierungsmuseums von Perak, Wray, über den Anbau und die Destillation von Patchouli auf der Halbinsel Malakka finden sich im Kew Bulletin, Juni 1889, und sind in der sehr ausführlichen Abhandlung in Sawers Odorographia, Bd. I, S. 293 bis 308, wiedergegeben. Vgl. auch Holmes, *loc. cit.* und P. Serre, Journ. d'Agri-

Von einer andern Anlage in Singapur wird berichtet[1]), daß die Destillation einer Füllung 36 Stunden dauert, und daß dasselbe Material dreimal destilliert wird, wobei man eine Ausbeute von 2,6 % erhält. Infolge der vollkommneren Destillationseinrichtungen und -apparate erzielt man in Europa, wo die Hauptmenge des ausschließlich in der Parfümerie verwendeten Patchouliöls gewonnen werden dürfte, bis 4 %.

Eine neuere Beschreibung der Destillation in Johore geben B. J. Eaton und C. D. V. Georgi[2]). Dort ist ebenfalls eine Anzahl von Blasen mit dem Hauptkessel verbunden, in dem der Dampfdruck auf etwa 75 lbs. pro Quadratzoll (5,2 absolute Atmosphären) gesteigert wird. Das Rohmaterial wird in Drahtkästen gefüllt, gedämpft und hierauf mit den Kästen in die Destillationsblasen gebracht. Das mit dem Wasserdampf übergehende Öl wird in einer Art Florentiner Flasche aufgefangen und von den wäßrigen Anteilen getrennt. Eine Destillation dauert 24 Stunden und liefert pro Blase bei einer Füllung von 2 Pikul getrocknetes Kraut 4 bis 6 lbs. Öl. Das filtrierte Öl wird in eisernen Trommeln von 20 lbs. Inhalt, je zwei in einer Kiste, verschifft. Zurzeit sind die Hauptabsatzgebiete für das malayische Öl England, die Vereinigten Staaten von Nordamerika und Japan.

Bemerkenswert ist, daß in den Patchouliblättern Aceton vorkommt[3]); es muß deshalb auch in den Destillationswässern zu finden sein.

Versuche über den Einfluß des Entwicklungszustandes und der Fermentation der Blätter auf das Destillationsergebnis. In der Absicht, das bisher in den Tropen mehr willkürlich gehandhabte Ernten und Destillieren der ätherische Öle enthaltenden Pflanzen

---

culture tropicale **5** (1905), 369; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 50. Ferner: W. R. Tromp de Haas, Teysmannia **15** (1904), 474; Berichte über die pharmak. Lit. aller Länder **1905**, 69. — G. L. Logan, Americ. Journ. Pharm. **90** (1918), 733; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 39. — Perfum. Record **15** (1924), 285; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 57. — Über den Anbau von Patchouli auf Nordsumatra siehe Chemist and Druggist **96** (1922), 56; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 49.

[1]) Bull. de la chambre d'Agricult. de la Cochinchine **10** (1907), 37.

[2]) The Malayan agricult. Journ. **12** (1924), 191.

[3]) Verslag Plantentuin Buitenzorg **1894**, 43.

sachgemäß zu gestalten, hat A. W. K. de Jong[1]) in Buitenzorg (Java) Untersuchungen über den Ölgehalt der Patchoulipflanzen in den einzelnen Entwicklungsstadien ausgeführt, um zu ermitteln, wann die für die Ernte günstigste Zeit ist. Es wurden zu diesem Zweck Vergleichsdestillationen (Wasserdestillation) mit verschieden weit in der Entwicklung vorgeschrittenem Material vorgenommen, also beispielsweise bei Blättern alle ersten (von der Zweigspitze aus gerechnet), zweiten, dritten, vierten usw. Blattpaare für sich destilliert, um zu sehen, ob der Ölgehalt mit der Entwicklung des Blattes Schritt hält. Dabei wurden die Blätter dem Gewicht und der Anzahl nach bestimmt. Ferner wurden noch andre Pflanzenteile auf ihren Ölgehalt geprüft, um festzustellen, ob ihre Destillation sich lohnt oder nicht. De Jong stellte fest, daß sowohl bei der echten Singapur- als auch bei der Java-Patchoulipflanze das Öl hauptsächlich in den drei ersten, d. h. in der Entwicklung jüngsten Blattpaaren gebildet wird, dann

Nr.	Beschaffenheit der Blätter	Farbe	Geruch	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	Löslichkeit in 90%igem Alkohol
			I. Singapuröle.						
1.	frisch	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9655	−51° 18′	1,50820	1,5	2,0	löslich in 0,8 Vol., bei Zusatz von 1,5 bis 5 Vol. trübe, dann wieder klar
2.	getrocknet	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9587	−50° 58′	1,50766	—	1,1	lösl. in 6 bis 7 Vol. u. m.
3.	fermentiert	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9628	−52° 23′	1,50784	0,9	1,5	lösl. in 7 Vol. u. m.
			II. Javaöle.						
4.	frisch	hellgelb	terpenartig	0,9344	−15° 20′	1,50050	0,8	9,9	lösl. in 0,3 Vol. u. m. (lösl. in etwa 10 Vol. u. m. 85%igen Alkohols)
5.	frisch	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9450	−15° 20′	1,50483	-	5,8	lösl. in 0,6 Vol. u. m. (nicht lösl. in 10 Vol. 85%igen Alkohols)
6.	getrocknet	hellgelb	calmusölartig	0,9168	+3° 15′	1,50030	—	6,1	lösl. in etwa 10 Vol. u. m.
7.	schwach fermentiert	hellgelb	calmusölartig	0,9229	+2° 32′	1,50058	0,8	4,9	lösl. in etwa 10 Vol. unter Paraffinabscheidung
8.	stark fermentiert	hellgelb	schwacher Patchouligeruch	0,9210	−0° 26′	1,50207	—	5,0	lösl. in 8 Vol. u. m.

[1]) Teysmannia **1906** und **1909**. — Vgl. auch von demselben Verfasser: L'huile essentielle de patchouli, Recueil trav. chim. des P.-B. **24** (1905), 309; **40** (1911), 211.

aber konstant bleibt, obgleich das Blatt noch bedeutend an Gewicht zunimmt. Es empfiehlt sich daher, die Pflanzen zu schneiden, wenn sie 5 Blattpaare haben, und nur die Blätter zu destillieren, da der geringe Ölgehalt der Stiele deren Verarbeitung nicht lohnt.

Was die Fermentation anbetrifft, so geht aus den Versuchen hervor, daß eine verschiedene Behandlungsweise der Blätter vor der Destillation bei den einzelnen Varietäten von ungleicher Wirkung ist. Während bei Singapurblättern die aus frischem, getrocknetem oder fermentiertem Material erhaltenen Öle nur wenig voneinander abweichen, war eine verschiedene Vorbehandlung der Javablätter von ganz bedeutendem Einfluß auf die Beschaffenheit der Öle, was aus der Zusammenstellung auf S. 897 ersichtlich ist[1]).

Die unter 1 bis 3 angeführten Singapuröle stimmen bis auf unbedeutende Unterschiede miteinander überein und entsprechen bis auf den erheblich schwächeren Geruch den in den Straits Settlements destillierten Ölen. Aus der etwas besseren Löslichkeit des aus frischem Material gewonnenen Öls kann man vielleicht schließen, daß beim Trocknen und Fermentieren schwer lösliche Spaltungsprodukte auftreten und in das Destillat mit übergehen. Die übrigen, aus Javablättern hergestellten Öle weichen nicht nur von den gewöhnlichen Patchouliölen stark ab, sondern sind auch untereinander sehr verschieden, je nachdem wie das Destillationsmaterial vorher präpariert wird. Der zwar schwache, aber doch deutlich patchouliartige Geruch des aus frischen Blättern gewonnenen Öls Nr. 5 (Öl Nr. 4 zeigte merkwürdigerweise einen wenig ausgesprochenen Geruch) bekommt beim Trocknen und *schwachen* Fermentieren der Blätter einen calmusölähnlichen Charakter, wird aber beim *stärkeren* Fermentieren der Blätter wieder patchouliartig. Diese Unterschiede traten nach monatelangem Stehen der Öle nicht mehr in der gleichen Stärke hervor wie im Anfang. Auch die Drehung des Öls wird durch den Trocken- bzw. Fermentierungsprozeß beeinflußt. Sie wird zunächst schwach rechts, um bei stärkerem Fermentieren wieder in schwache Linksdrehung überzugehen.

[1]) Konstanten von Ölen aus fermentierten und nichtfermentierten Blättern von den Seychellen siehe unter „Eigenschaften".

Was die Vorbereitungen zur Destillation anbetrifft, so sei erwähnt, daß die Stiele vorher entfernt worden waren, da sie nur wenig Öl enthalten. Zum Trocknen wurden die Blätter an schattigen Stellen in einer 5 cm hohen Schicht ausgebreitet und täglich gewendet, bis sie vollkommen dürr und brüchig waren. Zur Fermentation ließ de Jong die Blätter vorher halbtrocken werden und schichtete sie dann zu einem Haufen, der mit einer durch Steine beschwerten *„Tetamba“* (Bambusgeflecht) bedeckt wurde. Die Blätter wurden täglich durchgemischt, um eine möglichst gleichmäßige Fermentation zu erreichen. Der Prozeß wurde so lange fortgesetzt, bis die Temperatur im Innern der Blättermasse nicht mehr höher war als die der umgebenden Luft. Als Höchsttemperatur wurde je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Blätter 35 bis 52° beobachtet. Ein meist vorhandener schimmeliger Geruch wurde dadurch wieder beseitigt, daß die Blätter nach Beendigung der Fermentierung ausgebreitet und erst nach einigen Tagen destilliert wurden.

Die Destillation geschah mit Dampf von 3 bis 4 Atmosphären. In allen Fällen wurden die Blätter nach der Destillation durch Abpressen vom Wasser befreit, getrocknet und nochmals destilliert. Die aus frischen Blättern gewonnene Ölmenge war ganz bedeutend geringer als die aus getrockneten und fermentierten. Die bei den Javablättern erhaltenen Ausbeuten waren folgende:

Zustand der Blätter	Verarbeitete Menge, auf frisches Material bezogen	1. Destillation	2. Destillation	Zusammen
frisch	70 kg	38 ccm	114 ccm	152 ccm
fermentiert . .	70 „	375 „	30 „	405 „
getrocknet . .	70 „	300 „	49 „	409 „
„ . .	70 „	315 „	69 „	384 „
fermentiert . .	70 „	350 „	28 „	378 „
„ . .	70 „	359 „	28 „	387 „

Hieraus geht hervor, daß ein Verarbeiten frischer Blätter ganz unzweckmäßig ist, denn sie geben nur sehr wenig Öl, die Hauptmenge wurde erst bei der zweiten Destillation, nachdem sie also inzwischen getrocknet worden waren, abgeschieden. Ganz erheblich größere Ausbeuten erhält man dagegen aus getrockneten und fermentierten Blättern, wo schon bei der ersten Destillation fast das gesamte darin enthaltene Öl übergeht und die zweite nur noch verhältnismäßig wenig Öl liefert. Die Ge-

samtmenge an Öl ist bei getrockneten und fermentierten Blättern ungefähr gleich.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Singapurblättern, wo bei einmaliger Destillation 24 kg Blätter im frischen Zustand 20 ccm Öl lieferten, nach dem Trocknen aber 77 ccm und nach dem Fermentieren 86 ccm. Die im Vergleich zu den Javablättern durchgehends geringeren Ausbeuten hängen damit zusammen, daß hier nur mit Dampf von einer Atmosphäre destilliert wurde.

Die großen Unterschiede in der Ölausbeute bei Verarbeitung frischer Blätter einerseits und getrockneter und fermentierter Blätter andrerseits sind darauf zurückzuführen, daß sich die Ölbehälter[1]) teils an der Oberfläche, teils im Innern des Blattes befinden, und daß beim Destillieren frischer Blätter fast nur die an der Außenseite liegenden Ölzellen ihr Öl abgeben. Durch das mit dem Trocknen oder Fermentieren verbundene Verwelken des Blattes werden die Zellmembranen durchlässiger, und nun kann auch das im Blattinnern befindliche Öl durch die Destillation abgeschieden werden. Eine nachträgliche Ölbildung während des Trocknens oder Fermentierens findet nicht statt, vor allem bedingt auch der letztere Prozeß keine Neubildung von Öl, da das trockene Blatt dieselbe Ölmenge liefert wie das fermentierte.

Mit diesen Anschauungen steht im Einklang, daß bei frischem Material die Ölausbeute mit dem Dampfdruck steigt und bei Anwendung von überhitztem Dampf sehr beträchtlich zunimmt. De Jong erklärt dies so, daß durch die mit dem Steigen des Dampfdrucks verbundene Temperaturerhöhung mehr Zellwände zerstört werden, wodurch mehr Öl freigelegt wird. Ferner zeigten Versuche, daß die Ölausbeute durch vorheriges Zerkleinern der frischen Blätter sehr gesteigert werden konnte. Irgendeine Enzymwirkung kam dabei nicht in Frage, da de Jong die gleichen Resultate mit vorher in kochendes Wasser getauchten Blättern erhielt.

Es wurden noch die Blattstiele sowie die Wurzeln auf ihren Ölgehalt untersucht. Dieser ist bei den ersteren sehr gering, bei

---

[1]) Über die Lage der Ölbehälter in den Patchouliblättern siehe H. Paschkis, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 17 (1879), 415; Pharmaceutical Journ. III. **11** (1881), 813 und Fritz Mayer, Systematisch-anatomische Untersuchung der *Pogostemoneae* Reichenb., unter besonderer Berücksichtigung der inneren Drüsen von *Pogostemon* und *Dysophylla* sowie der Patschuli-Droge. Inaug.-Dissert. Erlangen 1909.

den Wurzeln etwas höher. Das Wurzelöl war spezifisch schwerer als Wasser und mithin anders zusammengesetzt als das Blätteröl.

Verfälschung des Patchoulikrautes. Der Einkauf des Krautes erfordert, da es vielfach in der gröbsten Weise verfälscht wird. große Vorsicht. Am häufigsten werden die Blätter des von den Malayen *„Ruku"* genannten *Ocimum basilicum* L. var. *pilosum* beigemischt, deren abweichender Geruch in Berührung mit den Patchouliblättern ganz zurücktritt. Häufig findet man in den Ballen die Blätter der als Unkraut in den Kokosplantagen gemeinen *Urena lobata* L. var. *sinuata (Malvaceae),* die bei den Malayen den Namen *„Perpulut"* führt. Als Verfälschungen werden ferner genannt die Blätter von *Hyptis suaveolens* (siehe S. 908), *Plectranthus fruticosus* Lam., *Lavatera olbia* L. und von *Pavonia Weldenii*[1]).

Außer diesen fremden Kräutern, die manchmal bis 80 % der Patchouliballen ausmachen, sind gelegentlich bis 50 % Sand und Erde und bis 35 % Feuchtigkeit aufgefunden worden.

Handel. Der Handel mit Patchouliblättern und dem in den Kolonien hergestellten Öl geht hauptsächlich über Pinang und Singapur. Die Blätter sowohl wie das Öl stammen teils von der Halbinsel Malakka, teils aus Sumatra. Öl wird sowohl bei Singapur und in Johore als auch in Tapa-Tuan (Atjeh, auf Sumatra) gewonnen. Da es eine offizielle, alles umfassende Statistik nicht zu geben scheint, so ist es schwierig, sich aus den einzelnen aus verschiedenen Quellen stammenden, lückenhaften Veröffentlichungen ein einigermaßen zutreffendes Bild zu konstruieren.

1. Patchouliblätter. Vor dem Kriege waren vor allem Frankreich und Deutschland die Länder Europas, nach denen das Patchoulikraut ausgeführt wurde. 1913 führte Frankreich 219 t und Deutschland 298 t Patchouliblätter aus Pinang ein; 1914 importierte Frankreich 5,5 t aus Singapur und 99 t aus Pinang, während Deutschland 178 t nur aus Pinang bezog. Außerdem wurden beträchtliche Mengen Patchouliblätter nach Britisch-Indien, Hongkong und seit 1911 nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika ausgeführt. 1918 traten Japan und Canada zum ersten Male als Käufer auf, und zwar importierte Japan 15,5 t und Canada 29 t aus Singapur[2]).

---

[1]) Siehe Anmerkung S. 900.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 50.

Die Ausfuhr aus Sumatra nach Pinang und Singapur betrug 1917 375 t, 1918 670 t, 1919 1648 t, 1921 613 t, 1922 652 t, 1923 1375 t[1]), 1926 527 t, 1927 1300 t[2]).

Aus Niederländisch-Indien[3]) wurden folgende Mengen getrockneter Patchouliblätter, hauptsächlich nach der Halbinsel Malakka ausgeführt: 1921 767 t, 1922 698 t, 1923 1383 t, 1924 1096 t und 1925 556 t.

Den Häfen der malaiischen Halbinsel wurden aus den verschiedenen Produktionsgebieten insgesamt 1924 778 t, 1926 381 t und im Jahre 1927 1191 t Patchouliblätter zugeführt, von denen (1927) die reichliche Hälfte (etwa 690 t) wieder ausgeführt wurden, und zwar[4]):

nach Großbritannien	105,36 t
„ britischen Besitzungen	170,73 „
„ dem europäischen Kontinent	116,82 „
„ den Vereinigten Staaten	287,17 „
„ Japan	8,50 „
„ andern Ländern	1,53 „
Insgesamt	690,11 t

2. Patchouliöl. Die Patchouliöl-Industrie auf Java ist unbedeutend. 1927 wurden insgesamt 1276 kg netto Öl verschifft, und zwar ausschließlich nach Frankreich[4]).

Nach C. Chalot[5]) schätzt man die Ausfuhr von Patchouliöl aus Malakka auf 10 bis 15 t jährlich[6]). — Von den Seychellen wurden 1924 1025 l, 1925 551 l, 1926 1305 l, aus Madagaskar 1925 52 kg, aus Réunion 1925 18 kg Patchouliöl ausgeführt.

Eigenschaften. Man kann im großen und ganzen drei verschiedene Typen von Patchouliölen unterscheiden. 1. In Europa aus getrocknetem Kraut gewonnene Destillate. Sie bilden die Hauptmenge des Patchouliöls des Handels. 2. In Singapur destillierte Öle. 3. Aus Javablättern hergestellte Öle, unter die die sogenannten Dilemöle fallen.

Wie oben ausgeführt wurde, werden die Patchouliöle von Blättern verschiedener Stammpflanzen gewonnen, deren botanische

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 57.

[2]) Blokzeijl, Drug Markets **23** (1928), 85.

[3]) Les Parfums de France **5** (1927), 179.

[4]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 72.

[5]) L'Agronomie coloniale **16** (1927), 353.

[6]) Nach einer andern Schätzung soll die Ausfuhr im Durchschnitt der Jahre 1925 bis 1927 16 t betragen haben.

Bestimmung, besonders wenn in Ballen gepreßtes Destillationsmaterial in Frage kommt, recht schwierig ist. Deshalb ist auch die Vermischung der einzelnen Krautsorten nicht ausgeschlossen, woraus folgt, daß die nachstehend angeführten Konstanten vielleicht nicht immer den Destillaten der entsprechenden unvermischten Blättersorten entsprechen.

1. Das aus trocknem Singapur-Kraut in Europa destillierte Öl ist eine gelblich- oder grünlichbraune bis dunkelbraune, dicke Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen manchmal Kristalle abscheiden. Der Geruch des Öls ist außerordentlich intensiv, anhaftend und aufdringlich. d_{15° 0,966 bis 0,995; α_D —50 bis —71°; n_{D20° 1,507 bis 1,513; S. Z. bis 5; E. Z. 2 bis 12. Meist löslich in 0,5 bis 1,5 Vol. 90 %igen Alkohols; bei weiterem Zusatz in einigen Fällen vorübergehende Trübung. Manche Öle lösen sich überhaupt erst in 4 bis 6 Vol.[1]).

2. Importierte Singapur-Öle. Sie sind meist von hellerer Farbe und riechen weniger intensiv als die vorhergehenden. d_{15° 0,960 bis 0,980; α_D —47 bis —61°; n_{D20° 1,508 bis 1,512; S. Z. bis 1; E. Z. 1,5 bis 7. Zum Teil schon in 0,5 bis 1, meist erst in 5 bis 8 Vol. 90 %igen Alkohols oder noch schwerer löslich.

Die Eigenschaften von vier in einer von Chinesen betriebenen Destillationsanlage in Johore hergestellten Patchouliölen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich[2]):

	gewöhnlich	mittel	spezial	extraspezial
$d_{15,5^\circ}$	0,9696	0,9740	0,9814	0,9892
α	—48° 4′	—52° 48′	—53° 48′	—55° 2′
S. Z.	2,3	2,8	3,5	3,7
E. Z.	4,1	2,3	3,8	3,6
lösl. in 90 %igem Alkohol bei 15° in	6,5 Vol.	0,75 Vol.	0,5 Vol.	0,5 Vol.

[1]) An Ölen aus Pinangblättern 1912er Ernte hat M. Lehmann (Chem.-Ztg. **37** [1913], 1589) insofern Abweichungen beobachtet, als die Öle z. T. niedrigeres spezifisches Gewicht, schwächere Drehung und schlechtere Löslichkeit zeigten, als das sonst der Fall ist. Die Dichte betrug bis herab zu 0,95, die Drehung bis zu —42° herunter; bei zwei derartigen Ölen, die sich durch ein besonders feines und kräftiges Aroma auszeichneten, waren die Werte sogar noch niedriger: d 0,935 und 0,937, α_D —9 und —34°. Von 90 %igem Alkohol waren in vielen Fällen etwa 6 Volumen zur klaren Lösung erforderlich. Auch die Ausbeute ließ zu wünschen übrig und betrug vereinzelt nur 2 %. Ein Öl von ähnlich niedriger Drehung (α_D —43° 31′), das aus Perak stammte, ist im Bull. Imp. Inst. **3** (1905), 230 beschrieben.

[2]) Perfum. Record **15** (1924), 285.

Die Sorten „gewöhnlich" und „mittel" entsprechen den Singapurölen des Handels, während „spezial" und „extraspezial" den in Europa gewonnenen Ölen gleichen.

3. Java-Patchouliöle. Diese Öle, die auch Dilemöle genannt werden, zeichnen sich im allgemeinen durch einen viel schwächeren, fast calmusartigen Geruch, eine niedrigere Links- oder selten auch schwache Rechts-Drehung, ein niedrigeres spezifisches Gewicht und weniger gute Löslichkeit aus. Ob die Öle von der blühenden oder der nichtblühenden Java-Varietät oder von beiden hergestellt werden, ließ sich nicht ermitteln. Blüten wurden in dem von Schimmel & Co. verarbeiteten Kraut in keinem Fall aufgefunden. $d_{15°}$ 0,925 bis 0,935; α_D + 3° 15′ bis — 32° 17′[1]); S. Z. 1 bis 4; E. Z. 6 bis 18; löslich in 6 bis 8 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Weitere Konstanten sind auf S. 897 aufgeführt.

Ein von Schimmel & Co. aus Java-Blättern erhaltenes Destillat zeigte: $d_{15°}$ 0,9665, α_D — 53° 56′, $n_{D20°}$ 1,50939, S. Z. 1,8, E. Z. 2,0, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

4. Sumatra-Patchouliöle. Zwei sumatranische Patchouliöle, die aus der Umgebung von Kotta-Radja stammten, und die man durch Destillation teils der Blätter, teils der Zweige der Patchoulipflanze gewonnen hatte, zeigten nach Roure-Bertrand Fils[2]) folgende Konstanten:

	Blätteröl	Zweigöl
$d_{15°}$	0,9689	0,9739
α	— 52° 4′	— 54° 8′
S. Z.	1,2	8,7
E. Z.	6,7	1,3
E. Z. nach Actlg.	26,13[3])	—
Löslichkeit in 85 %igem Alkohol	trübe	trübe
Löslichkeit in 90 %igem Alkohol	bis zu 1 Vol., von 3 bis 4 Vol. ab trübe.	in jedem Verhältnis

Die Proben hatten einen sehr feinen Geruch und unterschieden sich hierin vom Pinang- (Singapur-) Öl. Die hohe Dichte läßt aber doch vermuten, daß ihre Stammpflanze der Singapur-Varietät angehört.

[1]) Vgl. Verslag Plantentuin Buitenzorg 1893, 55. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 99. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1910, 64.

[2]) Bull. Roure-Bertrand Fils April 1921, 18.

[3]) Eine Acetylierung sagt hier wenig, da der dabei in Frage kommende Patchoulialkohol nicht quantitativ acetylierbar ist.

Ein von Schimmel & Co. aus Sumatra-Dilemblättern dargestelltes Öl verhielt sich wie folgt: $d_{15°}$ 0,9659, α_D — 51° 16′, S. Z. 5,1, E. Z. 2,7, löslich in etwa 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Nach den Konstanten dieses Öls darf man wohl als Stammpflanze die Singapur-Varietät ansehen.

Nach einer von Schimmel & Co.[1]) ausgeführten Untersuchung sind die aus Bakongan (Atjeh) stammenden Dilemblätter den Singapur-Patchouliblättern als gleichwertig zu erachten. Die Blätter lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf 3,6 % eines hellbraunen, gut riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8930, α_D — 62° 51′, $n_{D20°}$ 1,5113, löslich in 0,3 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,4, E. Z. 5,6.

Zwei Patchouliöle aus den Vereinigten Provinzen Indiens hatten nach Angaben des Imperial Institute zu London folgende Eigenschaften[2]): $d_{15°}^{15°}$ 0,992 und 0,998, $\alpha_{D20°}$? und — 77°, $n_{D20°}$ 1,513 und 1,515, löslich in 0,3 und 0,3 Vol. 90 %igen Alkohols bei 15°, S. Z. 3,3 und 1,0, E. Z. 4,4 und 5,3. Aus den Konstanten geht hervor, daß die Proben in ihren Eigenschaften mit dem Java-Öl gar nicht, mit dem Singapur-Öl nur wenig übereinstimmen, den in Europa aus Singapur-Kraut erhaltenen Destillaten aber sehr nahe stehen.

In demselben Institut[3]) wurden einige von den Seychellen stammende Patchouliöle untersucht, deren Konstanten zwischen folgenden Grenzen schwankten: $d_{15°}$ 0,940 bis 0,969, $\alpha_{D20°}$ — 47,56° bis — 51,8°, $n_{D20°}$ 1,502 bis 1,509, S. Z. 1,3 bis 3,2, E. Z. 3,0 bis 5,3. Zwei Öle waren in 0,5 bzw. 6,5 Vol. 90 %igen Alkohols löslich, zwei andre lösten sich dagegen noch nicht ganz in 11 bzw. 12 Vol. 90 %igen Alkohols. Ein Muster ähnelte dem Singapuröl, ein andres in der Dichte mehr dem Javaöl. Eine dritte Probe war den Handelsölen in der Qualität sehr unterlegen.

Zwei weitere auf den Seychellen gewonnene Patchouliöle aus grünen und aus getrockneten Blättern hatten nach A. Chiris[4]) folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9717 und 0,9622, $\alpha_{D16°}$ — 54° 50′ und — 50° 32′, $n_{D20°}$ 1,51024 und 1,50930, S. Z. 7,0 und 0,56, E. Z. 4,55

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 80.

[2]) Bull. Imp. Inst. **18** (1920), 346.

[3]) Ebenda **22** (1924), 271.

[4]) Les Parfums de France **1924**, 49.

und 3,5, löslich bei 16° in 0,5 Vol. (in 1,2 bis 6 Vol. mit Trübung) und in 6 Vol. 90 %igen Alkohols.

Normale Eigenschaften hatte ein von Schimmel & Co.[1]) untersuchtes Öl, das in Neuguinea aus der dort wildwachsenden Patchoulipflanze in einer Ausbeute von 3,75 % erhalten worden war, ebenso auch ein Destillat aus Mayotta[2]).

Zusammensetzung. Obwohl mehrfach Untersuchungen über die Zusammensetzung des Öls ausgeführt worden sind, weiß man von den den charakteristischen Geruch bedingenden Substanzen noch sehr wenig.

Der Patchoulialkohol, früher Patchoulicampher genannt, scheidet sich gelegentlich beim längeren Stehen aus dem Öl ab und zog dadurch zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich. H. Gal[3]) stellte für den Körper die Formel $C_{15}H_{28}O$ auf, J. de Montgolfier[4]) fand, daß seine Zusammensetzung richtiger durch $C_{15}H_{26}O$ ausgedrückt wird. O. Wallach[5]) führte für ihn die rationellere Bezeichnung Patchoulialkohol ein.

Patchoulialkohol, $C_{15}H_{26}O$, kristallisiert in durchsichtigen, wasserhellen, hexagonalen Prismen, die in sechsseitigen Pyramiden endigen, und schmilzt bei 56°. Er ist optisch stark linksdrehend. $[\alpha]_D$ im überschmolzenen Zustand — 118°[4]), in Chloroformlösung — 97° 42′[6]). Die Bestandteile des Wassers enthält der Patchoulialkohol so lose gebunden, daß wasserentziehende Mittel, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, schon in der Kälte, oder Essigsäure, Kaliumbisulfat und Zinkchlorid beim Erwärmen sogleich den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, das „Patchoulen", abspalten. Das Patchoulen riecht cedernartig und siedet von 254 bis 256°; d_{23° 0,939[5]); d_{15° 0,9334; α_D — 36° 52′[6]).

Die durch Austausch des Hydroxyls gegen Halogen aus dem Patchoulialkohol entstehenden Verbindungen sind außerordentlich unbeständig und spalten sofort wieder Halogenwasserstoff ab. Das ganze Verhalten des Patchoulialkohols spricht dafür, daß sich das Hydroxyl in tertiärer Bindung befindet (Wallach l. c.).

---

[1]) Bericht von Schimmel & C. April **1909**, 74.

[2]) Ebenda April **1908**, 124.

[3]) Compt. rend. **68** (1869), 406; Liebigs Annalen **150** (1869), 374.

[4]) Compt. rend. **84** (1877), 88.

[5]) Liebigs Annalen **279** (1894), 394.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 71 bis 75; April **1905**, 62.

Schimmel & Co.[1]) fanden bei der Untersuchung, die mit einer großen Menge Öl ausgeführt worden ist, daß etwa 97 % des Patchouliöls aus Körpern bestehen, die für seinen Geruch fast wertlos sind. Davon entfallen etwa 40 bis 45 % auf die zwischen 260 und 280° destillierenden Anteile, die in der Hauptsache von einem oder mehreren Sesquiterpenen gebildet werden. Der Rest ist für den Patchoulialkohol in Anrechnung zu bringen.

Nachgewiesen wurden ferner: Benzaldehyd in Spuren (Semicarbazon, Smp. 214°), Eugenol (Benzoat, Smp. 69 bis 70°), Zimtaldehyd (Semicarbazon, Smp. 208°), in dem von 54 bis 95° (4 mm) siedenden Anteil ein angenehm nach Rosen riechender Alkohol, in demselben Anteil ein Keton (Semicarbazon, Smp. 134 bis 135°), dem eine minimale Menge eines zweiten, irisähnlich riechenden Ketons beigemengt war, und zwei Basen. Diese waren in allen niedrigen und in den Sesquiterpenfraktionen enthalten und erteilten ihnen einen betäubenden Geruch. Ein Teil des mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure dem Öl entzogenen Basengemisches siedete von 80 bis 130°, ein andrer von 135 bis 140° (3 bis 4 mm). Die niedriger siedende Base gab ein stark hygroskopisches, salzsaures Salz vom unscharfen Smp. 105 bis 115° und ein Platinsalz vom Smp. 208°, das 35,9 % C, 4,06 % H, 26,94 % Pt und 5,36 % N enthielt.

Die Base vom Sdp. 135 bis 140° (3 bis 4 mm) gab ein bei 147,5 bis 148,5° scharf schmelzendes salzsaures Salz, dessen Analyse auf $C_{14}H_{23}NO \cdot HCl$ stimmte. Übereinstimmend hiermit wurde der Pt-Gehalt des bei 175° schmelzenden Platindoppelsalzes mit 22,89 % gefunden.

Wallach hatte in dem von ihm untersuchten Öl große Mengen Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 117 bis 118°) nachgewiesen. Weder Schimmel & Co. noch H. von Soden und W. Rojahn[2]) haben in den von ihnen untersuchten Ölen dies Sesquiterpen nachweisen können, was die Vermutung nahelegt, daß das Wallachsche Öl von einer andern Pflanze herrührte.

Von Soden und Rojahn isolierten aus dem Patchouliöl durch Fraktionieren zwei Sesquiterpene:

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 71 bis 75; April 1905, 62.
[2]) Berl. Berichte 37 (1904), 3354.

1. Sdp. 264 bis 265° (750 mm); 95 bis 96° (3 bis 4 mm); $d_{15°}$ 0,9335; $\alpha_{D20°}$ — 58° 45′. Es addierte Brom und Bromwasserstoff und lieferte beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in seine ätherische Lösung ein öliges Chlorhydrat, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

2. Sdp. 273 bis 274°; $d_{15°}$ 0,930; α_D + 0° 45′. Ein kristallisiertes Chlorhydrat konnte auch hier nicht erhalten werden.

In den höchst siedenden Anteilen beobachtete J. H. Gladstone[1]) einen mit blauen Dämpfen übergehenden Körper, das Azulen[2]) oder Coerulein.

Verfälschungen des Öls. Öle mit ungehörigen Zusätzen sind verschiedentlich im Handel angetroffen worden. Über den Nachweis von Phthalsäureester in einem verfälschten Öl berichten Schimmel & Co.[3]) Von derselben Firma[4]) wurden auch Cedernöl und Copaivabalsam als Verfälschungsmittel aufgefunden.

1183. Öl von Tetradinia glabrata.

Durch Wasserdampfdestillation der Blüten, Blätter und kleinen Zweige von *Tetradinia* (*Tetradenia*?) *glabrata*, einer auf den Hügeln nördlich von Reno (Nevada) wachsenden Labiate, gewannen M. Adams und R. Billinghurst[5]) 0,12 % eines schlecht riechenden, schnell dunkel und viskos werdenden Öls mit den Konstanten: $d_{18°}$ 0,8522, $n_{D20°}$ 1,4756.

1184. Öl von Hyptis suaveolens.

Die von Mexiko bis Südbrasilien, auf den Philippinen und Java, in China und Ostindien verbreitete Labiate *Hyptis suaveolens* (L.) Poit.[6]) wird im getrockneten Zustand zuweilen zum Verfälschen der Patchouliblätter benutzt.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 3; Jahresber. d. Chem. **1863**, 545.

[2]) Vgl. auch de Jong, Recueil trav. chim. des P.-B. **24** (1905), 309; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1180.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 37.

[4]) Ebenda **1925**, 58.

[5]) Journ. Americ. chem Soc. **49** (1927), 2896.

[6]) Abgebildet im Bericht von Roure-Bertrand Fils April **1902**, 36.

Bei der Destillation von 200 kg dieser auf den Philippinen in der Tagalensprache *„Sub-cabayog“* genannten Pflanze wurden nach R. F. Bacon[1]) nur 27 g (0,0135 %) eines grünen Öls von kräftigem Geruch nach Menthol erhalten, das, wie die weitere Untersuchung dartat, den Hauptbestandteil des Öls bildete. Der geringe Ölgehalt schließt eine Destillation in größerem Maßstab aus.

Bei den Eingeborenen in Java heißt die Pflanze *„Daon roeroekoe oetan“*. Das frische Kraut lieferte bei der Destillation in Buitenzorg 0,025 % Öl von den Eigenschaften: $\alpha_D - 16°18'$, S. Z. 0,7, V. Z. 14, V. Z. nach Actlg. 31,7. Aldehyde wurden nicht gefunden[2]).

Ein wahrscheinlich von *Hyptis suaveolens* stammendes Öl war schon früher einmal in Buitenzorg destilliert worden. Die Ausbeute aus frischem Kraut betrug etwa 1 %. $\alpha_D - 1°56'$; V. Z. 17[3]).

1185. Öl von Hyptis spicata.

Das Kraut der in Florida in großen Massen vorkommenden *Hyptis spicata* (Poit.) Briq. lieferte bei der Destillation[4]) eine sehr geringe Menge (etwa 0,005 %) eines hellgelben Öls von schwach minzenartigem Geruch: $d_{15°}$ 0,915, $\alpha_D - 27°25'$, S. Z. 2,17, E. Z. 4,35, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Der Geruch des Öls macht es wahrscheinlich, daß es geringe Mengen von Menthon oder Pulegon enthält.

Th. Peckolt[5]) erhielt aus frischen Blättern 0,07 % Öl.

1186. Öl von Hyptis Salzmanni.

Die frischen Blätter der in Brasilien oft große Flächen bedeckenden *Hyptis Salzmanni* Benth. gaben bei der Destillation 0,145 % eines angenehm nach Kamillen und Melissen riechenden Öls[6]). $d_{23°}$ 0,9018.

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 130.
[2]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia, **1911**, 47.
[3]) Ebenda **1906**, 46.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 99.
[5]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 376.
[6]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 377.

1187. Öl von Hyptis fasciculata.

Hyptis fasciculata Benth. kommt ebenfalls in Brasilien vor. Die wohlriechenden Blätter werden als Tee bei Dyspepsie und zu aromatischen Bädern benutzt. Aus ihnen ist 0,15 % (frische Blätter) eines ätherischen Öls erhalten worden. $d_{23°}$ 0,903; der Geruch war ähnlich einer Mischung von Melissen- und Origanumöl[1]).

1188. Öl von Coleus amboinicus.

Zu den von den Eingeborenen Javas am meisten geschätzten Heilmitteln gehört die Labiate *Coleus amboinicus* Lour. (*C. carnosus* Hassk.). Ihre Blätter besitzen einen eigentümlichen aromatischen Geruch, sie enthalten nur 5 % Trockensubstanz und infolgedessen sehr wenig ätherisches Öl, nach W. G. Boorsma[2]) 0,055 %.

F. Weehuizen[3]) hat aus frischem Kraut sogar nur 0,021 % Öl gewonnen, das Carvacrol (Nitrosocarvacrol, Smp. 151 bis 152°; Phenylurethan, Smp. 134 bis 135°) enthielt.

1189. Öl von Peltodon radicans.

Frische Blätter von *Peltodon radicans* Pohl. lieferten bei der Destillation 0,08 % eines hellgelben, wohlriechenden Öls. $d_{28°}$ 0,890[4]).

1190. Öl von Aeolanthus suavis.

Die frischen Blätter der aus dem tropischen Ostafrika stammenden, in Brasilien kultivierten Labiate *Aeolanthus suavis* Mart. gaben bei der Destillation 0,16 % ätherisches Öl von angenehmem, etwas patchouliartigem Geruch. $d_{23°}$ 1,028[5]).

1191. Basilicumöl.

Oleum Basilici. — Essence de Basilic. — Oil of Sweet Basil.

Herkunft. Man unterscheidet im Handel zwei verschiedene Basilicumöle, und zwar das gewöhnliche Basilicumöl und das

---

[1]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904), 377.
[2]) Pharm. Weekblad 52 (1915), 1678.
[3]) Recueil trav. chim. des P.-B. 37 (1918), 355.
[4]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904), 375.
[5]) Derselbe, ebenda 374.

Réunion-Basilicumöl. Außerdem sind noch gelegentlich Öle von nicht genau bestimmten Varietäten gewonnen worden, die aber ohne Bedeutung geblieben sind. Da die Nomenklatur der verschiedenen Varietäten oder Formen der eigentlichen Basilicumpflanze, *Ocimum basilicum* L., äußerst verwickelt ist und für dieselben Pflanzen die verschiedensten Bezeichnungen gebraucht werden, da ferner der eine Botaniker als Art ansieht, was der andre als Varietät oder Form bezeichnet, so sind die Verhältnisse der die Basilicumöle liefernden Pflanzen noch nicht als geklärt anzusehen.

V. Lubimenko und M. Novikoff[1]) haben den Einfluß der Sonnenbelichtung auf die Bildung von ätherischem Öl in der Pflanze studiert und zu diesem Zweck einige Beschattungsversuche mit dem gewöhnlichen Basilicumkraut ausgeführt.

Am besten gedieh das Kraut auf einem zu 10 % beschatteten Feld; eine Beschattung bis zu 50 % hemmte die Pflanzen in ihrem Wachstum. Durch vermehrte Beschattung wurde die Ölausbeute größer, die Ausbeute an Kraut dagegen kleiner.

Man kann die Öle in folgende Gruppen einteilen:

1. Das gewöhnliche Basilicumöl des Handels, das in Deutschland, Frankreich, Algerien und Spanien hergestellt wird. Alle diese Öle haben so ziemlich dieselben Eigenschaften und auch dieselben Bestandteile (Methylchavicol und Linalool). Auch ein in Zentralafrika[2]) hergestelltes Öl verhielt sich genau wie die genannten. Als Stammpflanze kommt in Betracht die Urform, das große Basilicum, *Ocimum basilicum* L. In Südfrankreich werden folgende Varietäten angebaut und zur Öldestillation verwendet[3]): *Ocimum basilicum* var. *purpurascens* Benth. (*O. nigrum* Thouin), das violettrote Basilicum, *O. b.* var. *thyrsiflorum* Benth., das gewöhnliche weiße Basilicum, *O. b.* var. *album* Benth., das lattichblättrige Basilicum und *O. b.* var. *crispum* E. G. Camus, das krausblättrige Basilicum. Die zuletzt

[1]) Nach einem Referat im Americ. Perfumer **10** (1915), 265. Wo das Original erschienen ist, wird in dem Referat nicht angegeben.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 29.

[3]) Botanische Untersuchung der angebauten Basilicumarten von E. G. Camus und A. Camus. Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 23. — Anbau und Destillation der Basilicumpflanze behandeln: A. Rolet, Parfum. moderne **10** (1917), 150; Gattefossé, ebenda 151; E. Jahandiez, ebenda **13** (1920), 167. — Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **3** (1921), 39.

genannte Varietät soll sich, sowohl in bezug auf Ausbeute wie auf feines Aroma, am besten zur Ölgewinnung eignen. Die Ausbeuten der französischen Abarten sind aus der auf S. 913 befindlichen Tabelle ersichtlich. In Deutschland wurden aus frischem Kraut 0,02 bis 0,07 % Öl erhalten.

2. Réunion-Basilicumöl. Die Stammpflanze ist unbekannt. Das Öl unterscheidet sich von dem unter 1. genannten durch seinen Gehalt an Campher. Die Comoreninseln Mayotta und Johanna (Anjouan) liefern Öle von denselben Eigenschaften[1].

3. Javanisches Basilicumöl von *Ocimum basilicum* L. Varietät *selasih hidjau* ist, wie das folgende, gelegentlich in Buitenzorg destilliert worden (Ausbeute aus frischem Kraut 0,2 %); es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Basilicumöl durch seine Rechtsdrehung und seinen Gehalt an dem olefinischen Terpen Ocimen. Näheres siehe unter Zusammensetzung.

4. Javanisches Basilicumöl von *Ocimum basilicum* L. Varietät *selasih mekah* oder *selasih besar* (Ausbeute 0,18 bis 0,32 %). Es enthält Eugenol, wie das Öl aus dem kleinen Basilicum, *Ocimum minimum* L.

5. Das Öl einer unbekannten *Basilicum*-Art von Mayotta[2]) enthielt ebenfalls Eugenol.

6. Die Öle von den Seychellen und aus Tongkin siehe unter Eigenschaften.

Eigenschaften. Deutsches und französisches Öl. Wie schon erwähnt, haben das deutsche und das französische Öl dieselben Eigenschaften wie die aus Spanien und Algerien in den Handel kommenden Öle. Es sind gelbliche Flüssigkeiten von aromatischem, durchdringendem, an Esdragon erinnerndem Geruch. d_{15° 0,904 bis 0,930; α_D — 6 bis — 22°; n_{D20° 1,481 bis 1,495; S. Z. bis 2,1; E. Z. 1 bis 15; löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, bisweilen unter Opalescenz oder Paraffinabscheidung. Über die Eigenschaften der auf S. 911 aufgeführten französischen Varietäten gibt die obenstehende Tabelle aus den Berichten von Roure-Bertrand Fils, Oktober **1910**, 39, Auskunft[3]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 20; Oktober **1913**, 26. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1912**, 76.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 123.

[3]) Vgl. auch G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. **11** (1912), 491.

Konstanten	*Ocimum basilicum* L.					
	var. *thyrsiflorum*		var. *crispum*	var. *album*	var. *purpurascens*	
	Ernte 1910	1909	1910	1910	1910	1909
d_{15°	0,9168	0,9125	0,9123	0,8975	0,8959	0,9100
α_D	—10°52′	—11°28′	—10°30′	—12°54′	—13°52′	—10°14′
α_D des acetylierten Öls	+1°36′	+1°34′	+0°30′	+0°2′	+1°52′	+3°28′
n_{D20°	1,488	1,484	1,484	1,479	1,477	1,477
S. Z.	2,8	1,4	2,1	0,7	3,5	2,1
E. Z.	5,6	3,5	4,9	7,0	9,8	7,7
Estergehalt, ber. auf Linalylacetat	1,96 %	1,22 %	2,45 %	1,71 %	3,43 %	2,68 %
E. Z. nach Actlg.	116,9	114,8	116,9	130,2	126,7	117,6
Alkoholgehalt, ber. auf Linalool	35,19 %	34,50 %	35,19 %	39,66 %	38,46 %	35,43 %
Ausbeute . . .	0,0855 %	—	0,1285 %	0,0780 %	0,0370 %	—

Der Methylchavicolgehalt sämtlicher Proben, durch Ermittlung der Methoxylzahl bestimmt, betrug etwa 55 %.

Réunionöl (einschließlich der oben erwähnten Comorenöle). Dieses Öl unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch einen camphrigen Nebengeruch. d_{15° 0,945 bis 0,987; α_D + 0° 22′ bis + 12°; n_{D20° 1,512 bis 1,518; S. Z. bis 3; E. Z. 9 bis 22; löslich in 3 bis 7 Vol. 80 %igen Alkohols, bisweilen auch schon in 2 bis 3 Vol., in einzelnen Fällen Paraffinabscheidung.

Ein terpen- und sesquiterpenfreies, aus Réunionöl hergestelltes Öl [1]) hatte: d_{15° 0,980, α_D + 1° 30′, n_{D20° 1,52055, S. Z. 0, E. Z. 24, löslich in 50 bis 80 Vol. 60 %igen, in 25 Vol. 70 %igen und in 1,29 Vol. 80 %igen Alkohols.

Ein auf den Seychellen gewonnenes Basilicumöl [2]) (Ausbeute 0,21 %) besaß folgende Eigenschaften: d_{15° 0,962, α_{D28° + 0,82°, n_{D21° 1,514, S. Z. 0,8, E. Z. 2,5, mit Trübung löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols, auch mit 10 Vol. keine klare Lösung. Das Seychellen-Öl scheint Anethol und Methylchavicol zu enthalten.

Ein ebenfalls von den Seychellen stammendes Öl, angeblich von *Ocimum basilicum* var. *crispum* E. G. Camus, hatte nach A. Chiris [3]) die Konstanten: d_{15° 0,962, α_{D15° — 22°, n_{D20° 1,51798, S. Z. 11,2, E. Z. 5,6, löslich bei 15° in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols (starke Trübung nach Zusatz von weiteren 1,2 Vol.

---

[1]) Th. Klopfer, Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 171.

[2]) Bull. Imp. Inst. **16** (1918), 32.

[3]) Les Parfums de France **1924**, 49.

Alkohol) und in 0,1 Vol. 95 %igen Alkohols (starke Trübung nach Zusatz von weiteren 2,5 Vol. Alkohol). Das Öl enthielt 28,5 % phenolische Bestandteile (in der Hauptsache Eugenol). Demnach entspricht das Öl, wie der Verfasser richtig bemerkt, nicht dem Öl der angegebenen Stammpflanze, sondern eher den aus Java und aus Mayotta stammenden Ölen von *Ocimum basilicum* L. var. und einer unbekannten *Basilicum*-Art.

Durch Destillation einer in Ha-Giang (Tongkin) angebauten, der Varietät nach nicht näher bestimmten Basilicumpflanze erhielt Gardies ein Öl, das nach J. Gattefossé[1]) mit dem Réunion-Basilicumöl einige Ähnlichkeit hatte. Gattefossé ermittelte folgende Konstanten: d_{20° 0,936, $\alpha + 4^\circ 8'$, n_{D20° 1,4942, Gehalt an Säuren 1,45 %, E. Z. 20,9, Estergehalt 7,31 %, E. Z. nach Actlg. 111,06, Gehalt an freiem Alkohol 24,82 %, löslich in 1 Vol. 64 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Bonastre[2]) fand im Jahre 1831 im Basilicumöl einen festen Bestandteil, den sogenannten „Basilicumcampher". Eine von J. Dumas und E. Péligot[3]) ausgeführte Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{22}O_3$, also auf Terpinhydrat. Dieser Körper hatte sich wahrscheinlich entweder aus Pinen oder aus Linalool durch Anlagerung von Wasser gebildet. Französisches Basilicumöl ist von J. Dupont und Guerlain[4]) untersucht worden, die als Hauptbestandteile Methylchavicol und Linalool fanden.

Ganz ähnlich ist das von J. Bertram und H. Walbaum[5]) untersuchte deutsche Basilicumöl zusammengesetzt. Die niedrigst siedenden Fraktionen enthielten Cineol[6]) (Cineoljodol, Smp. 112°). Der um 215° siedende Anteil bestand aus Methylchavicol (Homoanissäure, Smp. 85°). Der Gehalt des Öls an diesem Körper berechnete sich aus einer quantitativen Methoxylbestimmung auf 24 %. Die um 200° siedende Fraktion war alkoholischer Natur, und es dürfte wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß dieser Anteil, gerade wie beim französischen Öl, aus Linalool besteht. Campher ist weder im deutschen noch im französischen Öl enthalten.

---

[1]) Parfum. moderne **15** (1922), 19.

[2]) Journ. de Pharm. II. **17** (1831), 647; Pharm. Zentralbl. **1831**, 848.

[3]) Liebigs Annalen **14** (1835), 75.

[4]) Compt. rend. **124** (1897), 300. — Bull. Soc. chim. III. **19** (1896), 151.

[5]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 176.

[6]) Die Gegenwart von Cineol im Basilicumöl war durch die Bildung von Kristallen beim Zusammenbringen mit Jodol schon vorher von E. Hirschsohn (Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **32** [1893], 419) wahrscheinlich gemacht worden.

Im Basilicumöl von Réunion fanden Bertram und Walbaum 1. d-α-Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 123°). 2. Cineol (Bromwasserstoffcineol; Jodolcineol, Smp. 112°). 3. d-Campher (Campheroxim, Smp. 118°). 4. Methylchavicol. Der größte Teil des Öls besteht aus dieser Substanz. Der Nachweis der Identität mit p-Allylphenolmethyläther wurde durch die Oxydation zu Homoanissäure und Anissäure, sowie durch die Umwandlung in das isomere Anethol geführt. Aus einer quantitativen Methoxylbestimmung nach der Zeiselschen Methode wurde ein Gehalt von 67,8 % Methylchavicol im Réunion-Basilicumöl berechnet. Linalool ist in diesem Öl nicht enthalten.

Aus einer kleinen, ebenfalls von Réunion stammenden Probe von Basilicumöl isolierten Dupont und Guerlain einen kristallisierten Körper vom Smp. 64 bis 65°, dessen geringe Menge zu einer Untersuchung nicht ausreichte.

Das Öl der als *Selasih hidjau* in Java bekannten Varietät (d_{25° 0,948 und d_{19° 0,962; α_D + 0,35° und + 0° 50′) ist von P. van Romburgh[1]) untersucht worden. Er fand darin Cineol (Jodolreaktion), Methylchavicol und niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, die vermutlich Pinen und ein olefinisches Terpen enthielten.

Von demselben Gelehrten[1]) wurde auch das Öl der Varietät *Selasih besar* oder *mekah* (d_{26° 0,890 bis 0,940; α_D — 11,25 bis — 18°) untersucht. Nachgewiesen wurden: das olefinische Terpen Ocimen (siehe Bd. I, S. 306) und 30 bis 46 % Eugenol. Myrcen ist kein Bestandteil dieses Öls[2]).

Die gleiche botanische Herkunft hatte möglicherweise ein der Firma Schimmel & Co.[3]) von der Insel Mayotta übersandtes Öl, das einen höheren Gehalt (38 %) an Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 70°) aufwies. Seine Eigenschaften waren folgende: d_{15° 0,9607, α_D — 14° 54′, S. Z. 4,7, E. Z. 3,7, E. Z. nach Actlg. 140,1, mit leichter Trübung löslich in 7 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

---

[1]) Verslag Plantentuin Buitenzorg **1898**, 28; **1901**, 58. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1900**, 446; **1904**, 700; **1909**, 15.

[2]) Enklaar, Chemisch Weekblad **21** (1924), Nr. 9.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 123.

1192. Öl von Ocimum canum.

Herkunft. *Ocimum canum* Sims[1]) kommt sowohl im tropischen Afrika (z. B. Guinea, Kamerun, Kapverden, Somaliland, Angola, Mozambique und Tanganjika) als auch in Ostindien (Koromandelküste, Pondicherry, Ceylon), Australien und Südamerika vor.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Obwohl bei sämtlichen im Folgenden beschriebenen Ölen als botanische Herkunft *Ocimum canum* Sims genannt wird, weisen sie in ihrer Zusammensetzung beträchtliche Verschiedenheiten auf. Man kann zwei Typen unterscheiden, von denen der eine Zimtsäuremethylester, der andere Campher als charakteristischen Bestandteil enthält. Will man nicht annehmen, daß es sich dabei um botanische Unterarten oder Rassen (vielleicht nur physiologische) handelt, so kann man wohl abweichende klimatische Verhältnisse und Bodenbeschaffenheiten für die andersartige Zusammensetzung verantwortlich machen.

1. ZIMTSÄUREMETHYLESTER ENTHALTENDE ÖLE.

Roure-Bertrand Fils[2]) haben ein Öl von *Ocimum canum* Sims, das ihnen aus Dabakala (Elfenbeinküste) zugeschickt worden war, untersucht. Die Pflanze, die daraufhin von derselben Firma in Frankreich destilliert wurde, gab dasselbe Öl (Ausbeute 0,65 %) wie das aus Afrika stammende. Die botanische Bestimmung der Pflanze war von E. G. Camus ausgeführt worden.

Das Öl setzte bei gewöhnlicher Temperatur bald nach der Darstellung nadelförmige Kristalle ab, die oft mehrere Zentimeter lang wurden. Wurde das Öl mit der Hand schwach angewärmt, so bildete es eine sehr stark lichtbrechende, schwach gelbe Flüssigkeit von den Eigenschaften: $d_{32°}$ 1,0330, $\alpha_{D30°} -2°30'$, S. Z. 0, V. Z. 301,4, löslich in $2^1/_4$ Vol. und mehr 75 %igen Alkohols und in jedem Verhältnis in 80 %igem Alkohol. Die feste Substanz schmolz bei 35 bis 37° und erwies sich als identisch mit Zimtsäuremethylester. Die aus den Verseifungslaugen ab-

---

[1]) Eine ausführliche, mit Abbildungen versehene Beschreibung der Pflanze durch G. Blaque und J. Maheu ist enthalten in der von E. Charabot verfaßten Abhandlung: L'Ocimum canum source naturelle de camphre droit. Acad. d'Agriculture de France (Extrait du procès verbal de la séance du 21. Décembre 1927).

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1913, 19.

geschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt der Zimtsäure (133°). Aus der Verseifungszahl des Öls ergab sich ein Gehalt von rund 87% Methylcinnamat. Die nicht verseifbaren Anteile des Öls schienen aus stark linksdrehenden Kohlenwasserstoffen zu bestehen.

Auch Schimmel & Co.[1]) haben ein Öl von *Ocimum canum* untersucht, das sie aus Zentralafrika erhalten hatten. Es hatte die Konstanten: $d_{30°}$ 1,0431, α_D — 2° 25′, $n_{D30°}$ 1,55611, S. Z. 0,6, E. Z. 289,8 und löste sich nicht völlig in 10 Vol. 70%igen Alkohols, dagegen gab es mit 1 Vol. 80%igen Alkohols und mehr eine klare Lösung. Das Öl bildete in der Wärme eine gelbe Flüssigkeit, die aber schon bei Zimmertemperatur größtenteils erstarrte. Die abgesaugten Kristalle zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Methylcinnamats (36°). Durch Verseifung des Esters konnten Zimtsäure (Smp. 133°) und Methylalkohol isoliert werden. Er wurde durch seinen Siedepunkt und Überführung in Formaldehyd gekennzeichnet.

Das nach starkem Abkühlen von den Kristallen abgesaugte Öl hatte noch den intensiven Geruch des Methylcinnamats und zeigte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,0404, $n_{D20°}$ 1,54932. Durch mehrfache Destillation bei gewöhnlichem Druck, wobei es von 230 bis 260° überging, wurde das Öl möglichst von dem Zimtsäuremethylester (Sdp. 255 bis 260°) befreit, was jedoch nur unvollkommen gelang. Nach Verseifung des Vorlaufs blieb nur eine kleine Menge Öl von schwach campherähnlichem Geruch zurück, jedoch konnte weder mit Semicarbazid Campher, noch mit Phenylisocyanat Borneol darin nachgewiesen werden.

Zwei Ölmuster von *Ocimum canum* Sims, die aus Patsy auf Anjouan (Comoren) stammten, hatten nach L. S. Glichitch[2]) die Konstanten: Erstp. + 6,2° und + 6,3°, $d_{15°}$ 0,9870 und 0,9942, $\alpha_{D23°}$ — 5° 4′ und — 3° 50′, $n_{D20°}$ 1,52492 und 1,52494, löslich in 1 bis 1,5 Vol. 75%igen Alkohols, S. Z. 0,42 und 0,70, E. Z. 186,2 und 194,6, E. Z. nach Formylierung bei gewöhnlicher Temperatur 280,0 und 273,67, Ester — als Methylcinnamat berechnet — 54,19% und 56,3%, freie Alkohole — als $C_{10}H_{18}O$ berechnet — 29,99% und 25,18%.

Diese Öle enthielten folgende Bestandteile: 1% Cineol (Hydrobromid, Smp. 56°), 25% l-Linalool (Phenylurethan,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 72.

[2]) Les Parfums de France **1924**, 314.

Smp. 63 bis 64°), 2 % Methylchavicol (Homoanissäure, Smp. 85 bis 86°), 0,5 % Geraniol (Silbersalz des sauren Phthalsäureesters, Smp. 132 bis 133°), 1 % andre Alkohole (Terpineol?), 55 % Allozimtsäure- und Zimtsäuremethylester (Smp. der freien Säuren 70 bis 75° und 133°), 0,5 % Fettsäureester C_6 bis C_8 (Silbersalz), 10 % bicyclisches l-Sesquiterpen, 4 % anscheinend tricyclisches d-Sesquiterpen. Die Öle unterschieden sich deutlich von einem früher untersuchten, campherhaltigen Öle, das ebenfalls aus Anjouan gekommen war[1]).

Zwei Öle von *Ocimum canum* Sims aus Bambari (Französisch-Kongo) besaßen nach A. Chiris[2]) folgende Eigenschaften: $d_{20°}$ 1,0412 und 0,9484, α_D + 1° 30′ und + 3° 36′, $n_{D20°}$ 1,54842 und 1,49490, Erstp. + 17,2° und ? (wurde nicht fest), S. Z. 0,68 und 0,22, E. Z. 269,5 und 101,15, Ester (Zimtsäuremethylester) 78,44 % und 29,26 %, löslich in 2,5 Vol. 70 %igen und 0,6 Vol. 85 %igen Alkohols. Das zweite Öl war von jungen Pflanzen gewonnen, drehte aber ebenso wie das erste nach rechts, während früher von Glichitch untersuchte, von den Comoren stammende Öle von *Ocimum canum* linksdrehend waren.

2. CAMPHERHALTIGE ÖLE.

Vor längerer Zeit hat E. Charabot[3]) ein angeblich aus *Ocimum canum* Sims destilliertes Öl beschrieben, das ziemlich viel d-Campher enthielt.

Ein von Schimmel & Co.[4]) untersuchtes Öl von *Ocimum canum,* das von der Insel Mayotta stammte, war ebenfalls reich an d-Campher und stimmte in dieser Hinsicht mit dem Charabotschen Öl überein.

Ein ätherisches Öl von *Ocimum canum* Sims aus Kenia (Britisch-Ostafrika) — die Pflanze wurde von G. Blaque und J. Maheu identifiziert — schied nach E. Charabot[5]) beim Abkühlen 35 % d-Campher ab. Da auch der flüssige Teil des Öls noch beträchtliche Mengen Campher enthielt, und da die

---

[1]) Les Parfums de France **1924**, 291.

[2]) Ebenda **1925**, 139.

[3]) Bull. du Jardin colonial **1903**; Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1903**, 33.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 123.

[5]) Siehe Anm. 1 auf S. 916.

Pflanze in Kenia und auch in anderen tropischen Gegenden verbreitet ist, empfiehlt der Verfasser, aus ihr Campher im großen zu gewinnen.

Aus den Früchten von *Ocimum americanum*[1]), einer in Pretoria häufig vorkommenden Labiate, gewannen die Chemiker des Imperial Institute[2]) in London durch Wasserdampfdestillation 1,0 % eines farblosen, etwas nach Anis riechenden ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,953, $\alpha_{D24°}$ + 2,75°, $n_{D24°}$ 1,511. Thymol und andre Phenole waren in dem Öl dieser *Ocimum*-Art nicht vorhanden.

1193. Öl von Ocimum minimum.

Schimmel & Co.[3]) erhielten aus Südfrankreich zwei Destillate der dort unter dem Namen Basilic nain (petit basilic) bekannten Spezies *Ocimum minimum* L., die zwar in ihren Konstanten mit den handelsüblichen deutschen und französischen Basilicumölen aus Grand basilic (*Ocimum basilicum* L.) übereinstimmten, die aber durch ihren eigenartig-gewürzigen Geruch und auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung erheblich von letzteren abwichen. Sie enthielten etwa 14 % Eugenol, das durch die Benzoylverbindung vom Smp. 69° charakterisiert werden konnte. Außerdem schien Linalool vorhanden zu sein, wenigstens rochen die phenolfreien Anteile der Öle deutlich danach. Ob sie auch das in den Handelsölen überwiegende Methylchavicol enthielten, konnte in den kleinen Mengen, die bemustert worden waren, nicht festgestellt werden, weshalb es auch fast ausschließlich bei der Feststellung der allgemeinen Konstanten bleiben mußte.

Nr.	$d_{15°}$	α_D	S.Z.	E.Z.	Phenolgehalt	Löslichkeit in 80%igem Alkohol	Löslichkeit in 70%igem Alkohol
1.	0,9102	−11°58′	5,3	12,5	14 %	in 0,6 Vol. u. m.	in 2 Vol., bei 10 Vol. opal.
2.	0,8901	−13°36′				in 1 Vol. u. m.	in 2,5 Vol., von 4,5 Vol. ab Trbg.

[1]) Es wird nicht angegeben, ob es sich um *Ocimum americanum* L. = *Ocimum canum* oder um *Ocimum americanum* Auct. ex Benth. = *Ocimum micranthum* handelte.

[2]) Bull. Imp. Inst. **22** (1924), 277.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 19.

1194. Öl von Ocimum gratissimum.

Ein von der Firma Roure-Bertrand Fils[1]) untersuchtes Öl, dessen Stammpflanze als *Ocimum gratissimum* L. von E. G. Camus bestimmt worden war, war in Dabakala (Elfenbeinküste) destilliert worden. Es roch genau wie Ajowanöl und zeigte die Konstanten: d_{15° 0,9105, $\alpha_D + 0^\circ 58'$, löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthielt 44 % Phenol, das durch den Schmelzpunkt (49,5 bis 50,5°) als Thymol identifiziert wurde.

Später sind von Rolland[2]), der dieses Öl geliefert hatte, in Dabakala erfolgreiche Anbauversuche mit der Pflanze gemacht worden. Bei der Destillation gab das frische Kraut durchschnittlich 0,6 % Öl mit 56 % Gesamtphenol und 39 % Thymol.

Ein gleiches Öl erhielten Schimmel & Co.[3]) aus Zentralafrika. Es hatte die Eigenschaften: d_{15° 0,9055, $\alpha_D + 0^\circ 50'$, n_{D20° 1,49373, S. Z. 0,4, E. Z. 3,5, nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 9 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols mit minimaler Opalescenz und in 0,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Das Öl war von hellbrauner Farbe und thymianartigem Geruch und enthielt 35 % Thymol.

Ganz verschieden von diesem Öl ist das Öl, das mehrfach auf den Seychellen gewonnen worden ist, und das größtenteils aus Eugenol besteht.

Nach einer in Kew ausgeführten Bestimmung ist die Stammpflanze *Ocimum gratissimum* L., ein auf Mahé verbreitetes Unkraut, das bei der Destillation 0,1 % Öl von ausgesprochenem Nelkengeruch liefert[4]). d_{15° 0,995 bis 0,996; $\alpha_D - 12,7$ bis $- 14,1^\circ$; n_{D20° 1,526 bis 1,532; löslich in etwa 0,7 Vol. 80 %igen Alkohols[4])[5]).

Ein solches Öls hat O. D. Roberts[5]) untersucht. Nach Entfernung der freien Säuren (0,2 %, wahrscheinlich Essigsäure) und der freien Phenole (Eugenol, 55 %, Sdp. 252 bis 253°, Benzoylderivat, Smp. 69 bis 70°) blieb ein im Geruch an Basilicumöl erinnerndes Öl mit folgenden Konstanten zurück: $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ 0,9013, $\alpha_D - 15,0^\circ$, n_{D20° 1,513, E. Z. 4,5, E. Z. nach Actlg.

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1913**, 21.

[2]) Perfum. Record **14** (1923), 154; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 62.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 73.

[4]) Bull. Imp. Inst. **16** (1918), 32; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 38.

[5]) Roberts, Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), T. 164; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 47.

105,5. Das Öl lieferte bei 20 mm Druck die Fraktionen: 1. Sdp. 70 bis 85° (16 % des ursprünglichen Öls), 2. Sdp. 85 bis 100° (15 % des ursprünglichen Öls), 3. Sdp. 100 bis 135° (9 % des ursprünglichen Öls). Fraktion 1 bestand zum größten Teil aus Ocimen (Sdp. 70 bis 75° [20 mm]; $d_{15°}^{15°}$ 0,8029; $n_{D20°}$ 1,4855; Dihydroocimen, $d_{15°}^{15°}$ 0,7777; $n_{D17°}$ 1,4500; Mol.-Refr. 47,7; Tetrabromid, Smp. 88°). Fraktion 2 roch nach Linalool und gab bei der Oxydation mit Chromsäuremischung einen Geruch nach Citral. Fraktion 3 roch deutlich nach Methylchavicol, konnte aber der Dichte nach nur eine geringe Menge hiervon enthalten.

Demnach hatte die Probe ungefähr folgende Zusammensetzung: Terpene (Ocimen) 16 %, Phenole (Eugenol) 55 %, Phenoläther (berechnet als Methylchavicol) 5,6 %, Alkohole (wahrscheinlich Linalool) 13,0 %, Ester 0,6 % und Rückstand oder Verlust 9,8 % und ähnelte dem von van Romburgh untersuchten Basilicumöl der Varietät *Selasih mekah* aus Java.

1195. Öl von Ocimum viride.

Herkunft. *Ocimum viride* Willd., die Moskitopflanze, enthält in den Öldrüsen der Blätter reichliche Mengen gewürzig duftenden ätherischen Öls, weshalb sie als Schutz gegen Moskitos empfohlen wird. Vier Pflanzen, um das Bett gestellt, sollen einen besseren Schutz gewähren als ein Moskitonetz. Diese Wirksamkeit wird aber von J. P. Quinton[1]) in Abrede gestellt.

Ocimum viride kommt vor, wild oder angepflanzt, in Sierra Leone, Nigeria, Britisch-Ostafrika, Neu-Kaledonien, auf den Seychellen, auf Cypern und in Grasse. Die bekannt gewordenen Ölausbeuten wechseln zwischen 0,35 und 2,59 %.

Eigenschaften. Innerhalb weiter Grenzen schwanken auch die Konstanten der Öle. $d_{15°}$ 0,910 bis 0,933; α_D +0 bis +1° 30'; $n_{D20°}$ 1,494 bis 1,504. Phenol(Thymol)gehalt 18 bis 65 %.

Dem Imperial Institute in London im März 1907 aus Sierra Leone übersandte Blätter wurden von E. Goulding und R. G. Pelly[2]) mit Wasserdampf destilliert und ergaben etwa

[1]) Annual Report on Government Gardens and Parks in Mysore for the year 1902/03, 11. Der Bericht enthält auch eine gute Abbildung von *Ocimum viride* Willd. und einzelnen Teilen der Pflanze.

[2]) Proceed. chem. Soc. 24 (1908), 63. — Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 209.

0,35 % eines orangegelb gefärbten ätherischen Öls von aromatischem, thymianähnlichem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack: d_{15° 0,9115, $[\alpha]_D + 1^\circ 30'$, löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol.

Im September 1904 aus Northern Nigeria bezogene Blätter gaben nach einer Untersuchung im Imperial Institute 1,2 % ätherisches Öl.

Schimmel & Co.[1]) untersuchten ein Öl, das ihnen von diesem Institut zugesandt worden war. Es zeigte folgende physikalische Konstanten; d_{15° 0,9338, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° 1,50418 und löste sich in 4 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Thymolgehalt 52 %.

Um festzustellen, ob sich der Anbau von *Ocimum viride* zur Thymolgewinnung lohnt, wurden Versuchspflanzungen auf Cypern, den Seychellen und in Britisch-Ostafrika angelegt[2]). Auf den Seychellen verliefen die Versuche günstig. Dort fanden zwei Probedestillationen statt. Zunächst wurden 4 Monate alte Pflanzen im Oktober während der trocknen Zeit destilliert. Die Ausbeute aus den Blättern betrug 0,5 %. Ein zweiter Schnitt fand in der Regenzeit statt, die Pflanzen waren 8 Monate alt. Es wurden nur die oberen Stengelteile mit den Blüten verwendet. Die Ölausbeute betrug 0,45 %, berechnet auf frisches Kraut. Vermutlich kann man 5 bis 6 mal im Jahre ernten.

Die Eigenschaften der verschiedenen Öle waren folgende:

	Öl aus 4 Monate alten Pflanzen von	aus 8 Monate den Seychellen	Öl aus Sierra Leone
Ausbeute	0,45 %	0,5 %	—
d_{15°	0,942	0,924	0,911
α_D	$+1^\circ 5'$	$+0,6^\circ$	$+1^\circ 30'$
Phenolgehalt . . .	62 %	52 %	bis 65 %

Ein ebenfalls von den Seychellen stammendes Öl, das im Imperial Institute zu London[3]) untersucht wurde, hatte die Konstanten: $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ 0,910, $\alpha_D + 0,75^\circ$, n_{D20° 1,497, Phenolgehalt 37 %. Die Phenole bestanden fast ganz aus Thymol.

Das Kraut von Moskitopflanzen (*Ocimum viride* Willd.), die man in Grasse aus Madagaskar-Samen gezogen hatte, gab bei der Dampfdestillation nach L. S. Glichitch[4]) 2,588 % eines

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 66.

[2]) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 322.

[3]) Ebenda **18** (1920), 348.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. **33** (1923), 1536.

goldgelben, nach Thymol riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9104, $\alpha + 0,9°$, $n_{D22°}$ 1,4962, löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, Ester 1,96 % (als Linalylacetat), gebundene Alkohole 1,54 %, freie Alkohole 30,99 %, Phenole 38 %.

Ein aus Neu-Kaledonien stammendes rotes Öl von *Ocimum viride* hatte nach Glichitch die Eigenschaften: $d_{25,5°}$ 0,9235, $\alpha + 1,5°$, $n_{D22°}$ 1,4945, Ester 0,73 %, gebundene Alkohole 0,58 %, freie Alkohole 25,76 %, Thymol 18 %.

Zusammensetzung. Thymol, der charakteristische Bestandteil des Öls, ist darin zuerst von Goulding und Pelly[1]) festgestellt worden. Glichitch[2]) fand, daß neben Thymol (Smp. 50 bis 51°; Phenylurethan, Smp. 107 bis 107,3°) Carvacrol nicht vorhanden ist. Von Terpenen wurden von ihm α- und γ-Terpinen durch das Nitrosit (Smp. 153 bis 155°) und durch die Oxydationsprodukte nachgewiesen. Das Öl enthält außerdem d-Limonen vielleicht Dipenten und anscheinend auch Terpineol.

1196. Öl von Ocimum sanctum.

Ocimum sanctum L. wird auf den Philippinen häufig in Gärten kultiviert. Die Blätter, die 48 Stunden nach dem Abpflücken destilliert wurden, lieferten nach R. F. Bacon[3]) 0,6 % grünes Öl von süßem, anisartigem Geruch. Es hatte folgende Konstanten: $d_{30°}^{30°}$ 0,952, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D30°}$ 1,5070, V. Z. 2,8. Eine Fraktion vom Sdp. 85 bis 95° (9 mm) enthielt beträchtliche Mengen Methylchavicol, das durch Oxydation zu Homoanissäure (Smp. 85°) charakterisiert wurde.

Später wies B. T. Brooks[4]) noch Cineol (Bromwasserstoffverbindung) und Linalool in dem Öl nach.

1197. Öl von Ocimum pilosum.

Das Öl von *Ocimum pilosum* Roxb.[5]) ist von Kshitibhusan Bhaduri[6]) dargestellt worden. Es ist in den frischen Samen und

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Bull. Soc. Chim. IV. **33** (1923), 1536.

[3]) Philippine Journ. of Sc. **5** (1910), A. 261.

[4]) Ebenda **6** (1911), A. 345.

[5]) Nach dem Index Kewensis ist *Ocimum pilosum* Willd. synonym mit *O. basilicum* L.; *O. pilosum* Roxb. kommt nicht im Index vor.

[6]) Journ. Americ. chem. Soc. **36** (1914), 1772.

auch in den Blättern enthalten, nicht aber in den getrockneten Samen. Dies erklärt der Autor dadurch, daß das sehr flüchtige Öl während des Trocknens verdampft oder verharzt. Das Öl ist eine blaßgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die wie Lemongrasöl riecht. Die Eigenschaften sind: $d_{25,5^\circ}$ 0,8872, α_D — 3,7°, $n_{D24,5^\circ}$ 1,4843. Es enthält 34 % Citral und 41 % Citronellal (gekennzeichnet durch die Kondensationsprodukte mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin), Cineol, Limonen und Thymol. Beim Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat wurden 75 % des Öls absorbiert.

1198. Öl von Ocimum micranthum.

Th. Peckolt[1]) erhielt aus den wohlriechenden Blättern des in Brasilien „Großer Majoran" genannten *Ocimum micranthum* Willd. 0,14 % ätherisches Öl; d_{23° 0,982.

Die fleischigen, angenehm aromatisch riechenden Blätter des nahe verwandten *O. carnosum* Lk. et Otto geben nach demselben Autor[2]) 0,25 % ätherisches Öl.

1199. Öl von Ocimum menthaefolium.

Aus dem frischen, blühenden Kraute von *Ocimum menthaefolium* Hochst., einer in Erythraea verbreiteten und in Tigre *„Ciomar"* und *„Sessek sebi"* genannten Labiate, gewann De Benedictis durch Wasserdampfdestillation 0,327 % eines im Geruch an *Basilicum* erinnernden und scharf, aber angenehm schmeckenden ätherischen Öls, das P. Rovesti[3]) untersuchte. d_{25° 0,9496; α_{D22° + 1° 24'; n_{D24° 1,5165; löslich in 3,1 Vol. 80 %igen Alkohols; S. Z. 0,31; E. Z. 7,2; E. Z. nach Actlg. 29,3. Das Öl bestand zum großen Teil aus Methylchavicol (Oxydation zu Homoanissäure, Smp. 85°) und Anethol (Smp. 22 bis 23°), ferner waren freie und veresterte Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Sesquiterpene vorhanden. — In Erythraea parfümieren die Frauen mit den zerriebenen Blättern obiger Pflanze Butter, um ihr Haar damit einzufetten.

---

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **14** (1904), 374.

[2]) Ebenda 373.

[3]) Annali di Chim. applic. **17** (1927), 564.

Familie: SOLANACEAE.

1200. Öl von Datura stramonium.

Aus den (trocknen?) Blättern des Stechapfels, *Datura stramonium* L., erhielt H. Haensel[1]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,045 % eines dunkelbraunen, bei 20° festen, nach Tabak riechenden Öls; $d_{30°}$ 0,9440. Nach Entfärben des Öls mit Tierkohle in ätherischer Lösung und Entfernung des Lösungsmittels war die S. Z. 52,4, die V. Z. 9,57.

Durch Destillation der Stengel, Blätter, Blüten und andrer Teile dieser Pflanze mit Wasser erhielt A. Ssiwolobow[2]) ein Gemisch von Methylalkohol, Äthylalkohol, Butylalkohol (Trimethylcarbinol?), Aldehyden, Ketonen und Estern. Unter den Aldehyden befanden sich Acetaldehyd und vermutlich auch Formaldehyd, Propionaldehyd, Isobutyraldehyd und ein andrer Aldehyd von höherem Siedepunkt. Es wurden ferner Aceton und ein hochsiedendes Keton, sowie Acetate und Formiate gefunden. Bei der Destillation des Krautes entwickelt sich ein Gas, das aus Kohlendioxyd und einem giftigen, riechenden Gas besteht, das nicht von Kalilauge absorbiert wird, und das vielleicht mit Formaldehyd identisch ist. Auf welche Weise diese Körper nachgewiesen wurden, geht aus dem Referat nicht hervor.

1201. Öl von Fabiana imbricata.

Aus dem ätherischen Extrakt der Blätter von *Fabiana imbricata* Ruiz et Pavon erhielt H. Kunz-Krause[3]) durch Dampfdestillation und Ausschütteln des Destillationswassers mit Äther eine kleine Menge ätherisches Öl, das in der Hauptsache bei 275° siedete, während ein kleiner Teil schon bei 130° überging. Der Hauptbestandteil, der Fabianol genannt wurde, gab bei der Analyse auf $C_{54}H_{90}O_4$ stimmende Zahlen.

Aus den zerkleinerten Zweigen isolierten G. R. Edwards und H. Rogerson[4]) ein flüchtiges Öl, das einen ungesättigten Alkohol $C_{26}H_{42}O$ enthielt, der das riechende Prinzip der Droge darstellt.

[1]) Chem. Zentralbl. **1910**, II. 1539.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **47** (1915), 1561; Chem. Zentralbl. **1916**, II. 227.

[3]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 10.

[4]) Biochemical Journ. **21** (1927), 1010. Nach Chem. Zentralbl. **1927**, II. 2681.

1202. Tabaköl.

Zur Gewinnung des Tabaks werden mehrere Arten der Gattung *Nicotiana* L. kultiviert. Der fermentierte Tabak enthält ein ätherisches Öl, das sich durch Destillation mit Wasserdampf gewinnen läßt. Auf Veranlassung von H. Thoms[1]) destillierten Schimmel & Co. 15 kg gut fermentierten Uckermärker Tabak, wobei sie 6 g Öl erhielten, das von Thoms untersucht wurde. Es war dunkel gefärbt, balsamartig dick und besaß einen an Kamillen erinnernden Geruch. Beim Schütteln des in Äther gelösten Öls mit verdünnter Kalilauge nahm diese kleine Mengen eines Phenols auf. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging die größte Menge zwischen 295 und 315° als grün gefärbtes Destillat über.

Ein ganz andres ätherisches Öl entsteht beim Verrauchen des Tabaks. Thoms erhielt bei einer besondern Versuchsanordnung aus 20 kg verrauchten Tabaks 75 g eines ätherischen Öls, das ein Phenol und wahrscheinlich Furfurol enthielt. Das von Phenol befreite Öl fing bei 190° an zu sieden, die Hauptmenge ging von 220 bis 230°, ein weiterer Teil von 230 bis 260° über. Nachgewiesen wurden Schwefel und Stickstoff. Das Öl muß einen stark giftigen Körper enthalten, da sich beim Arbeiten mit ihm heftige Kopfschmerzen, Brechreiz, Schwindel und Zittern in den Beinen einstellten.

S. Fränkel und A. Wogrinz[2]) glaubten, für den Träger des Tabakgeruchs ein flüchtiges, mit Nicotin nicht identisches Alkaloid ansprechen zu müssen.

Später ist es W. Halle und E. Přibram[3]) gelungen, durch Behandlung von 300 kg ungarischen Tabaks (von *Nicotiana rustica* L.?) mittlerer Sorte mit einem organischen Lösungsmittel in der Wärme 140 g (= 0,047 %) eines gelben, betäubend stark nach Tabak riechenden Öls zu gewinnen. Es war völlig stickstofffrei, reagierte gegenüber Lackmus sauer und siedete bei 26 mm von 77 bis 100°. Obgleich es vorher mit Sodalösung ausgeschüttelt war, zeigte es nach der Destillation wiederum

---

[1]) Vortrag, gehalten auf der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in München 1899. Chem.-Ztg. **23** (1899), 852.

[2]) Monatsh. f. Chem. **23** (1902), 236; Chem. Zentralbl. **1902**, I. 1370.

[3]) Berl. Berichte **47** (1914), 1394.

saure Reaktion. Die Säure wurde durch Geruch, Siedepunktsbestimmung, Bestimmung der Dichte, Titration und Analyse des Bariumsalzes als Isovaleriansäure erkannt. In einem von 72 bis 82° (18 mm) siedenden Anteil war ein Kohlenwasserstoff enthalten, dem möglicherweise die Formel $C_{10}H_{18}$ oder $C_{11}H_{20}$ zukommt. Als Abbauprodukt liefert der Kohlenwasserstoff eine in Chloroform unlösliche Säure, die mit Terephthalsäure identisch zu sein scheint, und eine in Chloroform lösliche Säure, vermutlich Isobutylessigsäure. Das Tabaköl enthält auch eine hochsiedende, sauerstoffhaltige Verbindung.

Familie: SCROPHULARIACEAE.

1203. Leptandraöl.

Unter „Leptandra“ versteht die U. S. Ph. die getrockneten Rhizome und Wurzeln von *Veronica virginica* L. (*Leptandra virginica* Nuttall). Von dieser Droge haben F. B. Power und H. Rogerson[1]) 55,56 kg mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei sie 19,79 kg Extrakt gewannen, von denen 2 kg mit Wasserdampf behandelt wurden. Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug 0,9 g = 0,016 %, auf die trockne Droge berechnet. Das Öl siedete bei 25 mm zwischen 120 und 160°; es war eine dunkelbraune, bewegliche Flüssigkeit von starkem, durchdringendem Geruch, die mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gab.

1204. Öl von Buddleia perfoliata.

Schimmel & Co.[2]) beschreiben das Öl aus den Blättern und Blüten von *Buddleia perfoliata* H. B. et K., einem Holzgewächs mit dem volkstümlichen Namen *„Salvia bolita“*. Der baumartige Strauch findet sich in den gemäßigten Strichen der Provinz Mexiko; daselbst, und zwar in Xochimilco, wurde auch das Öl destilliert, das der genannten Firma vom Instituto Medico Nacional in Mexiko zugesandt worden war. Es ist von hellgelber Farbe und hat einen eigentümlichen, aber angenehmen Geruch, der vielleicht von Fettaldehyden herrührt, die in kleiner Menge

---

[1]) Journ. chem. Soc. **97** (1910), 1945.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 124.

in dem Öl enthalten sind, aus Mangel an Untersuchungsmaterial aber leider nicht identifiziert werden konnten. Die übrigen Eigenschaften des Öls sind folgende: d_{15° 0,8862, $\alpha_D + 25^\circ$, S. Z. 0,6, E. Z. 8,1, mit geringer Trübung löslich in 4 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols.

1205. Limnophilaöl.

Die Blätter einer auf den Philippinen vorkommenden *Limnophila*-Art liefern nach B. T. Brooks[1]) in einer Ausbeute von etwa 0,2 % ein nach Rosmarin riechendes Öl von der Dichte 0,850.

Familie: OROBANCHACEAE.

1206. Öl von Orobanche gracilis.

Orobanche gracilis, die ebenso wie *O. caryophyllacea* und *O. lucorum* nach Nelken riecht, enthält nach J. Zellner[2]) Spuren eines ätherischen Öls.

Familie: ACANTHACEAE.

1207. Öl von Strobilanthes lupulinus.

In einer englischen Zeitschrift[3]) wird ein Öl erwähnt, das sehr wahrscheinlich von *Strobilanthes lupulinus* Nees einer in der Nähe von Bombay in ungeheurer Menge wachsenden Acanthacee stammt. Das aus den Blütenknospen destillierte Öl hatte einen kräftigen, angenehmen Geruch und zeigte die Eigenschaften: d 0,9648, α 16° 30′, n 1,4688, S. Z. 1,7, E. Z. 257.

Familie: MYOPORACEAE.

1208. Öl von Myoporum laetum.

Aus den Blättern und kleinen Zweigen des in Neuseeland einheimischen Ngaiobaumes, *Myoporum laetum* Forst., gewann F. H. McDowall[4]) durch Destillation mit überhitztem Dampf

[1]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A. 346.
[2]) Monatsh. f. Chem. 85 (1914), 371.
[3]) Perfum. Record. 2 (1911), 96.
[4]) Journ. chem. Soc. 117 (1925), 2200. — Perfum. Record 19 (1928), 221.

0,12 bis 0,3 % eines Öls, das beim Abkühlen auf −20° 0,01 % eines Paraffinkohlenwasserstoffes $C_{32}H_{66}$ oder $C_{34}H_{70}$ (Smp. 62 bis 63°) abschied.

Das von dem Stearopten befreite Öl hatte eine rötlichbraune Farbe, einen süßen, malzähnlichen Geruch und die Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 1,0203, $[\alpha]_D$ — 26,54°, $n_{D20°}$ 1,4823, V. Z. 17,9, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen und in 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols. Behandlung mit Natronlauge zeigte einen Gehalt von 0,51 % Phenolen an.

Die Hauptfraktion, etwa 86 % des Öls, bestand aus einem wahrscheinlich diolefinischen Sesquiterpenketon $C_{15}H_{22}O_3$ (Sdp. 182 bis 183° [27 mm]), das McDowall als „Ngaion" bezeichnete. Das Keton ($d_{20°}^{20°}$ 1,0276; $[\alpha]_D$ — 26,2°; $n_{D20°}$ 1,4804) wurde durch das p-Nitrophenylhydrazon, Smp. 103°, und das Semicarbazon, Smp. 120 bis 122°, gekennzeichnet. Ngaion enthielt nur eine Carbonylgruppe und keine Methoxy- oder Methylendioxygruppe. Durch Natrium und Alkohol wurde es zu einem sekundären Alkohol „Ngaiol" $C_{15}H_{24}O_3$, Sdp. 195 bis 196° (29 mm, korr.), einem citronengelben, schwach süß riechenden Öl reduziert. Ngaiol, das wahrscheinlich nur eine Hydroxylgruppe enthielt, bildete ein Monoacetat, Sdp. 190 bis 192° (29 mm), und einen Monomethyläther, Sdp. 182° (29 mm, korr.).

Durch Hydrierung des Ketons in Gegenwart von kolloidalem Palladium erhielt McDowall[1]) das Tetrahydroderivat, womit das Vorhandensein von 2 doppelten Bindungen in dem Molekül sichergestellt ist. Tetrahydro-ngaion $C_{15}H_{26}O_3$ (Sdp. 196 bis 198° [29 mm]) war ein farbloses und geruchloses Öl, das man durch das Pikrolonat des Tetrahydrongaiylamins (Smp. 184 bis 185°) charakterisierte. Über das viskose Ngaionoxim wurde Ngaiylamin (Sdp. 184 bis 186° [29 mm], Pikrolonat, Smp. 162 bis 163°) gewonnen. — Ngaiol, $C_{15}H_{24}O_3$, lieferte bei der Hydrierung unter denselben Bedingungen zunächst Dihydrongaiol (Sdp. 199 bis 202° [28 mm]) und weiterhin die Tetrahydroverbindung (Sdp. 202 bis 206° [29 mm]). Beim Erhitzen von Ngaiol mit 90 %iger Ameisensäure erhielt man ein Gemisch des Alkohols und des Formiats. Mit saurem Kaliumsulfat auf 190° in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzt, bildete Ngaiol wenig Dehydro-ngaiendioxyd $C_{15}H_{22}O_2$ (Sdp. 168 bis 174° [29 mm]); Mol.-Refr. 70,03, berechnet

[1]) Journ. chem. Soc. **1927**, 731.

für $C_{15}H_{22}O_2/_3$ 68,95; Anwesenheit von konjugierten doppelten Bindungen wahrscheinlich). Größere Mengen dieses teerartig riechenden Oxyds, das leicht Sauerstoff aus der Luft aufnahm, erhielt man mittels alkoholischer Kalilauge. Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium und 50 %igem Äthylalkohol ergab Tetrahydro-ngaiendioxyd $C_{15}H_{28}O_2$ (Sdp. 170 bis 180° [29 mm]), ein farbloses, leicht nach Ananas riechendes Öl.

Später studierte McDowall[1]) die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die hydrierten Derivate des Ngaions. Er gewann durch Hydrierung von Ngaiol in Gegenwart von Platinschwarz und Eisessig ein Oxydo-Glykol $C_{15}H_{28}O(OH)_2$, das sich anders verhielt als das bei der Hydrierung von Ngaiol mit kolloidalem Palladium erhaltene Produkt. In dem Roh-ngaiol wurden ferner geringe Mengen eines Isomeren $C_{15}H_{24}O_3$ (Sdp. 188 bis 190° [29 mm]) und eines zwischen 160 und 170° (29 mm) siedenden Oxyds $C_{15}H_{24}O$ nachgewiesen.

Familie: RUBIACEAE.

1209. Gardeniaöl.

Das aus frischen, zur Blütezeit gesammelten Gardenien[2]) nach dem Macerationsverfahren mit Hilfe von Vaselinöl in einer Ausbeute von 0,0704 % gewonnene Gardeniaöl ist nach E. Parone[3]) von gelblicher Farbe und besitzt bei 20,5° das spezifische Gewicht 1,009. Die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D + 1,47°$ (bei 20°, 50 mm Rohr). Bei gewöhnlichem Druck begann das Öl unter teilweiser Zersetzung bei 204° zu sieden, während es bei einem Druck von 12 bis 15 mm größtenteils zwischen 84 und 150° überging. Als Bestandteile des Gardeniaöls hat Parone folgende Körper nachgewiesen: Benzylacetat, Styrolylacetat (Acetat des Methylphenylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CH \cdot [OCOCH_3] CH_3$), Linalool, Linalylacetat, Terpineol und Anthranilsäuremethylester.

[1]) Journ. chem. Soc. **1928**, 1324.

[2]) Verschiedene Arten der Gattung *Gardenia,* die auch bei uns als Zierpflanzen kultiviert werden, besitzen einen höchst angenehmen Geruch, z. B. *G. florida* L. und *G. grandiflora* Lour.

[3]) Boll. chim. farm. **41** (1902), 489; Chem. Zentralbl. **1902**, II. 703.

Das Benzylacetat bildet den Hauptbestandteil des Gardeniaöls, während das dem Öl eigentümliche Aroma vor allem durch das Styrolylacetat bedingt wird.

1210. Öl von Chione glabra.

Herkunft. Der zur Familie der *Rubiaceae* gehörige Baum *Chione glabra* DC. heißt wegen des aromatischen Geruchs seiner Blüten auf der westindischen Insel Grenada *„Violette“*. Auf Puerto Rico führt er den Namen *„Palo blanco“*. Das Holz und die Rinde besitzen einen unangenehmen, etwas fäkalartigen Geruch, der sich beim Liegen an der Luft allmählich verliert.

Gewinnung und Eigenschaften. Durch Destillation mit Wasserdampf läßt sich aus der Rinde nach Angaben von B. H. Paul und A. J. Cownley[1]) ein blaßgelbes ätherisches Öl gewinnen (Ausbeute 1,5 %), das schwerer als Wasser ist und beim Abkühlen auf —20° zu einem Haufen nadelförmiger Kristalle erstarrt.

Zusammensetzung. Das Öl, das in hohem Maße den Geruch der Rinde besitzt, ist von W. R. Dunstan und T. A. Henry näher untersucht worden[2]). Es besteht hauptsächlich aus einem flüssigen, bei niederer Temperatur kristallinisch erstarrenden Körper, der bei etwa 160° (34 mm) siedet, das spez. Gewicht 0,850 (?) bei 15° besitzt und nach der Formel $C_8H_8O_2$ zusammengesetzt ist. Sein Geruch ist aromatisch und schwach fäkalartig; mit Acetanhydrid liefert er einen bei 88° schmelzenden Essigester. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehen Verbindungen, die das Vorhandensein einer Carbonylgruppe anzeigen; das Oxim schmilzt bei 112°, das Phenylhydrazon bei 108°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus dem Körper Salicylsäure und als weiteres Zersetzungsprodukt Phenol, während durch Salpetersäure Pikrinsäure gebildet wird. Hieraus geht hervor, daß die Verbindung o-Oxyacetophenon, $C_6H_4 \cdot OH^{[2]} \cdot CO \cdot CH_3^{[1]}$ ist, und tatsächlich stimmte das aus o-Nitrozimtsäure auf großem Umwege synthetisch dargestellte Präparat mit dem aus dem Öl isolierten überein.

Außer o-Oxyacetophenon findet sich in dem Öl noch ein farbloser, kristallisierender, bei 82° schmelzender Körper, der

---

[1]) Pharmaceutical Journ. 61 (1898), 51.

[2]) Journ. chem. Soc. 75 (1899), 66.

vielleicht ein Alkylderivat des Phenols ist, aber seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Ferner enthält das Öl Spuren stickstoffhaltiger Verbindungen, doch ist es nicht gelungen, Indol oder dessen Derivate, auf deren Vorhandensein der Geruch des Rohmaterials schließen läßt, nachzuweisen.

1211. Öl von Morinda citrifolia.

Aus den Früchten der in den Tropen verbreiteten Rubiacee *Morinda citrifolia* L., worin früher C. J. E. Lohmann[1]) eine höhere Fettsäure in Verbindung mit einem Ester gefunden hat, läßt sich ein ätherisches Öl gewinnen, das in Java von A. W. K. de Jong aus den *„Bengkudu"* oder *„Tjangkudu"* genannten Früchten destilliert und von P. van Romburgh[2]) untersucht worden ist.

Das gelblich gefärbte Produkt hatte das spez. Gewicht 0,927 bei 13° und war infolge der Ausscheidung kleiner Kristalle trübe; diese schmolzen, aus Alkohol umkristallisiert, bei 60° und bestanden, wie die Analyse zeigte, aus Paraffinen. Das von Kristallen befreite Öl löste sich fast vollständig in verdünnter Natronlauge. In der Lösung ließen sich Capronsäure (Smp. $-5{,}2°$; $d_{15°}$ 0,932) und Caprylsäure (Smp. 15,2°; $d_{14°}$ 0,913) sowie Spuren höherer Fettsäuren nachweisen.

In dem nur wenige Prozente betragenden neutralen Anteil des Öls konnten nach der Verseifung Äthylalkohol (charakterisiert durch den Siedepunkt und die Jodoformreaktion), sowie wahrscheinlich Methylalkohol und fuselartig riechende Alkohole nachgewiesen werden.

Der Gehalt an Säuren beträgt mehr als 90 %, eine für ätherische Öle seltene Erscheinung.

1212. Nuanuablätteröl.

Aus den Blättern eines *„Nuanua"* genannten, der Gattung *Nelitris* Gärtn. angehörenden Baumes, die Schimmel & Co.[3]) von Samoa erhalten hatten, wurden bei der Dampfdestillation

[1]) Verslag Plantentuin, Buitenzorg 1896, 59.
[2]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, 1909, 17.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 145.

0,63 % eines gelbgrünen, ambraartig riechenden Öls von folgenden Konstanten gewonnen: $d_{15°}$ 0,9025, α_D + 9° 30′, $n_{D20°}$ 1,48490, S. Z. 2,2, E. Z. 7,4, löslich in etwa 8 Vol. 90 %igen Alkohols unter geringer Paraffinabscheidung.

Der Geruch des durch Wasserdestillation aus demselben Material in einer Ausbeute von nur 0,104 % erhaltenen Öls war auch ambraartig, aber weniger kräftig und angenehm als der des durch Dampfdestillation dargestellten. $d_{15°}$ 0,9373; α_D — 10° 10′; $n_{D20°}$ 1,50142; S. Z. 11,0; E. Z. 11,0; löslich in etwa 12 Vol. 90 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

1213. Labkrautöl.

Blühendes, bei Klausenburg gesammeltes Labkraut, *Galium verum* L., lieferte nach B. Pater[1]) bei der Wasserdampfdestillation 0,00648 % lichtgelbes, sehr schwach duftendes Öl, das sich in 96 %igem Alkohol nur schwer und teilweise löste.

Familie: *CAPRIFOLIACEAE.*

1214. Holunderblütenöl.

Das Öl der Blüten des Holunderstrauches, *Sambucus nigra* L., ist verschiedentlich sowohl aus frischem, wie aus getrocknetem Material dargestellt worden[2]). Die Gewinnung geschah meist so, daß das bei der Destillation erhaltene Wasser mit Kochsalz versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft wurde. Auf diese Weise erhielt Pagenstecher 0,32 % Öl. Schimmel & Co. erzielten durch Dampfdestillation, ohne Anwendung von Äther, aus frischen Blüten eine Ausbeute von 0,0037, aus trocknen von 0,027 %.

Holunderblütenöl bildet gewöhnlich eine bei mittlerer Temperatur butter- oder wachsartige, hellgelbe bis gelbgrüne Masse von intensivem Holundergeruch, der besonders in großer Verdünnung hervortritt. Seltner ist das Öl flüssig, es erstarrt dann aber beim Abkühlen (Winckler).

---

[1]) Heil- und Gewürzpfl. 7 (1924/25), 138.

[2]) J. Eliason, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 9 I. (1824), 246. — F. L. Winckler, Pharm. Zentralbl. 1837, 781. — Repertor. f. d. Pharm. 73 (1841), 35. — Müller, Arch. der Pharm. 95 (1846), 153.

Es enthält nach Gladstone[1]) ein Terpen, $C_{10}H_{16}$. Das Stearopten ist nach H. Haensel[2]) ein Gemisch von Palmitinsäure und dem Paraffinkohlenwasserstoff Tricosan, $C_{23}H_{48}$.

Blätter, Blüten und Früchte des Holunders enthalten nach E. Bourquelot und E. Danjou[3]) ein Sambunigrin genanntes Glucosid, das sich durch Emulsin in Benzaldehyd und Blausäure spalten läßt.

1215. Attichblätteröl.

Die (frischen?) Blätter des Attichs oder Zwergholunders, *Sambucus ebulus* L., ergaben nach H. Haensel[4]) bei der Destillation 0,0763 % eines dunkelbraunen, unangenehm riechenden Öls. $d_{15°}$ 0,8998; S. Z. 250,9; E. Z. 46,0. Es verliert beim Verseifen seinen unangenehmen Geruch, und es tritt ein angenehmer, an getrocknete Aprikosen und Pfirsiche erinnernder auf. Das Öl enthält Palmitinsäure und einen nicht näher gekennzeichneten Alkohol.

Familie: VALERIANACEAE.

1216. Öl von Nardostachys Jatamansi.

Die Wurzel von *Nardostachys Jatamansi* DC. gibt nach Kemp[5]) bei der Destillation etwa 1 % eines ätherischen Öls von hellgelber Farbe. $d_{22°}$ 0,9748; α_D — 19° 5′.

Aus der in Japan als Riechstoff geschätzten Droge *„Kansoh-ko"*, die wahrscheinlich der mit Blattresten besetzte Wurzelstock von *Nardostachys Jatamansi* DC. ist, isolierte Y. Asahina[6]) 1,9 % eines grünlichgelben, angenehm riechenden Öls, das an der Luft leicht verharzt; $d_{15°}$ 0,9536; $[\alpha]_D$ — 11° 30′; $n_{D8°}$ 1,571; S. Z. 0; V. Z. 45,7; V. Z. nach Actlg. 66,42. Es enthält ein bei 250 bis 254° siedendes Sesquiterpen ($d_{15°}$ 0,932).

---

[1]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 545.

[2]) Pharm. Ztg. **50** (1905), 412.

[3]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **22** (1905), 154, 210, 219. — Vgl. auch Guignard, Compt. rend. **141** (1905), 16.

[4]) Apotheker-Ztg. **25** (1910), 303.

[5]) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia indica. Bd. II, S. 237.

[6]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1907**, 355.

Schimmel & Co.[1]) erhielten bei der Destillation einer aus Japan stammenden Wurzel 3,43 % eines olivgrünen Öls von baldrianölartigem Geruch. d_{15° 0,9819; α_D —15°15′; n_{D20°1,51790; S. Z. 5,6; E. Z. 18,7; nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in jedem Volumen 90 %igen Alkohols.

1217. Baldrianöl.

Oleum Valerianae[2]). — Essence de Valériane. — Oil of Valerian.

Herkunft. Der Baldrian, *Valeriana officinalis* L., ist wildwachsend und teils auch kultiviert über die gemäßigten und nördlichen Länder Europas und Asiens verbreitet. Das in dem Wurzelstock der Pflanze enthaltene, eigenartig riechende ätherische Öl, das sich erst beim Trocknen bildet[3]), hat wohl schon früh die Aufmerksamkeit auf sich gezogen und den Gebrauch der Wurzel als Heilmittel herbeigeführt. Für Handelszwecke wird die Pflanze in Deutschland (Thüringen, Provinz Sachsen[4])), Frankreich (Dép. du Nord), Holland, Belgien, England und Nordamerika angebaut. Für die Destillation wird schon seit einer Reihe von Jahren[5]) der in diesen Ländern gebaute Baldrian nicht mehr verwendet, da das Öl durch das viel billigere japanische oder Kessowurzelöl (S. 940) vollständig verdrängt worden ist.

Gewinnung. Zur Destillation wird die trockne Baldrianwurzel benutzt. Während Trommsdorff behauptet, daß die trockne Wurzel verhältnismäßig mehr Öl liefert als die frische, übt nach Zeller der frische oder trockne Zustand keinen merklichen Einfluß auf die Ölausbeute aus (?). Nach P. Carles[6]) enthält der frische Wurzelsaft eine Oxydase, die für die Bildung der riechenden Bestandteile vielleicht von Bedeutung ist. Über die

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 75.

[2]) Den Anforderungen, die das Deutsche Arzneibuch VI. von 1926 an *Oleum valerianae* stellt, entspricht das japanische Baldrian- oder Kessowurzelöl.

[3]) Über die Geruchsentwicklung in der Baldrianwurzel s. P. van der Wielen, Pharm. Ztg. **6** (1916), 643.

[4]) Den Anbau von Baldrian bei Aschersleben (Provinz Sachsen) beschreibt E. Schmidt in Heil- u. Gewürzpfl. **8** (1925), 115; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 6.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 6.

[6]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **12** (1900), 148.

in der Baldrianwurzel enthaltenen Ölzellen siehe W. Unger, Apotheker-Ztg. **27** (1912), 1021.

Schimmel & Co. erhielten aus trockner Thüringer Wurzel 0,5 bis 0,9 %, aus holländischer etwa 1 % Öl. Die stark sauren Destillationswässer enthalten Baldriansäure, die sich vermutlich während der Destillation durch Spaltung des in der Wurzel enthaltenen Bornylvalerianats bildet.

Bedeutend mehr Öl scheint die schwedische Baldrianwurzel zu enthalten, über die Söderberg[1]) berichtet. Er destillierte die Droge mit Wasserdampf, neutralisierte das Destillat mit Zwanzigstelnormal-Lauge und schüttelte mit Äther aus. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator getrocknet.

Es enthielt die im Frühjahr 1917 gesammelte (frische?) Droge von *Valeriana officinalis* L. 2,12 % flüchtiges Öl oder auf Trockensubstanz umgerechnet 2,43 %, im Herbst 1917 gesammeltes Material 1,73 bzw. 2 %.

Im Frühjahr 1917 gesammeltes Rhizom von *Valeriana sambucifolia* Mikan (*V. officinalis* L., var. *sambucifolia* Neilreich) enthielt 2,82 % flüchtiges Öl oder auf Trockensubstanz umgerechnet 3,18 %, im Herbst gesammelte Droge 2,02 bzw. 2,32 %.

Eigenschaften. Baldrianöl ist im frischen Zustand eine gelbgrüne bis bräunlichgelbe, ziemlich dünne, schwach saure Flüssigkeit von durchdringendem, charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch. Altes Öl ist dunkelbraun und dickflüssig; es reagiert stark sauer und riecht wegen seines Gehalts an freier Baldriansäure höchst widerlich. Das sich aus alten Ölen bisweilen abscheidende Stearopten besteht aus Borneol.

Die Eigenschaften eines von Schimmel & Co.[2]) aus Thüringer Baldrianwurzel erhaltenen Destillats waren folgende: d_{15° 0,9623, $\alpha_D - 14^\circ$, n_{D20° 1,48599, S. Z. 5,6, E. Z. 128,8. Mit 90 %igem Alkohol war es in jedem Verhältnis klar mischbar, dagegen genügten von 80 %igem Alkohol noch nicht 10 Volumen zur völligen Lösung.

Das spez. Gewicht des Baldrianöls liegt in der Regel zwischen 0,920 und 0,965. α_D −8 bis −14°; n_{D20° 1,486; S. Z. 5 bis 50; E. Z. 50 bis 130; trübe oder bisweilen auch garnicht löslich in 80 %igem Alkohol, löslich in 0,5 bis 1,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Ältere Öle sind leichter löslich, etwa in 2 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Svensk farm. Tidskrift **1917**, 481; Schweiz. Apotheker-Ztg. **56** (1918), 161.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 6.

Abnorm leicht waren die von Oliviero zu der unter „Zusammensetzung" besprochenen Untersuchung verwendeten Öle, die aus frischen Wurzeln der in Frankreich in den Départements Vosges und Ardennes wild wachsenden Pflanze hergestellt waren. Ihr spez. Gewicht wird mit 0,880 bis 0,912 bei 0° angegeben, was einer Dichte von etwa 0,868 bis 0,900 bei 15° entspricht.

Über ein verfälschtes Baldrianöl berichten Schimmel & Co.[1]).

Zusammensetzung. Obwohl das Baldrianöl schon seit Anfang des vorigen Jahrhunderts zu wiederholten Malen untersucht worden war[2]), ist erst in späterer Zeit durch die Identifizierung der einzelnen Bestandteile, hauptsächlich durch die Arbeiten von G. Bruylants[3]) und Oliviero[4]), seine Zusammensetzung klar gelegt worden.

Unter den Bestandteilen des Öls ist die Baldriansäure, die von der Pflanze ihren Namen erhielt, am längsten bekannt. Es war ferner festgestellt worden, daß bei der Oxydation des Öls gewöhnlicher Campher entsteht.

Die niedrigste Fraktion des Baldrianöls besteht aus einem Gemisch von l-Camphen[5]) und l-Pinen. Von Terpenen ist nach Olivieros Ansicht, für die aber Tatsachen nicht angeführt werden, noch eine kleine Menge wenig aktiven Citrens (?) anwesend.

Die bei gewöhnlichem Luftdruck oberhalb 180° siedenden Anteile des verseiften Öls enthalten l-Borneol. Es ist ursprüng-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 5.

[2]) J. B. Trommsdorff, Trommsdorffs Journ. d. Pharm. **18** I. (1809), 3 und Liebigs Annalen **6** (1833) 176 und **10** (1834), 213. — Ettling, ebenda **9** (1834), 40. — Gerhardt u. Cahours, Annal. de Chim. et Phys. III. **1** (1841), 60. — F. Rochleder, Liebigs Annalen **44** (1842), 1. — C. Gerhardt, ebenda **45** (1843), 29 und Journ. f. prakt. Chem. **27** (1842), 124. — Pierlot, Annal. de Chim. et Phys. III. **14** (1845), 295 und **56** (1859), 291.

[3]) Berl. Berichte **11** (1878), 452.

[4]) Compt. rend. **117** (1893), 1096. — Bull. Soc. chim. III. **11** (1894), 150 und **13** (1895), 917.

[5]) Die von Oliviero aufgestellte Behauptung, daß Baldrianöl und Spiköl die ersten Öle gewesen seien, in denen Camphen aufgefunden wurde, ist irrtümlich. Über das Vorkommen von Camphen im Citronellöl und im Ingweröl wurde schon im Bericht von Schimmel & Co. vom Oktober **1893** auf S. 11 und 22 berichtet. Die erste Veröffentlichung von Oliviero (sowie die von Bouchardat über Spiköl) erschien aber erst im Heft der Comptes rendus vom 23. Dezember 1893.

lich im Öl als Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure zugegen; bei weitem die größte Menge ist an Baldriansäure gebunden. Nach J. E. Gerock[1]) enthält das Öl ungefähr 9,5 % Baldriansäureester und je 1 % des Borneolesters der übrigen drei Säuren.

Die zwischen 132 und 140° (50 mm) siedende Fraktion enthält wahrscheinlich Terpineol, das nicht im kristallinischen Zustand isoliert werden konnte. Die Bildung von Dipentendichlorhydrat läßt aber mit ziemlicher Sicherheit auf Terpineol schließen.

Bei 160 bis 165° (50 mm) geht ein linksdrehendes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ und bei 190° ein Körper über, dessen Analysen auf $C_{15}H_{26}O$ stimmen, und der, wie aus seinem Verhalten gegen Benzoesäureanhydrid und Salzsäure hervorgeht, ein Alkohol ist.

Aus dem Wasser, das beim Auswaschen des Öls nach der Verseifung erhalten wurde, schied Oliviero einen in Blättchen kristallisierenden Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ ab. Dieser ist stark linksdrehend und schmilzt bei 132°. Nach F. A. Flückiger[2]) enthalten die höchst siedenden Fraktionen des Baldrianöls ein gegen 300° siedendes, blau gefärbtes Öl.

Lediglich auf Grund der Elementaranalyse glaubte Bruylants[3]) in der von 285 bis 290° übergehenden Flüssigkeit Borneoläther oder Borneoloxyd $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ vor sich zu haben, was aber wenig wahrscheinlich ist und jedenfalls noch des Beweises bedarf.

MEXIKANISCHES BALDRIANÖL.

Eine aus Mexiko erhaltene, wahrscheinlich von *Valeriana mexicana* DC. abstammende Baldrianwurzel ist von Schimmel & Co.[4]) destilliert worden. Auffallenderweise wurde dabei nur klares Wasser erhalten, aus dem sich kein Öl abschied. Erst bei der Kohobation des Destillationswassers sonderte sich oben in der Vorlage eine ölige, widerwärtig nach Baldriansäure riechende Flüssigkeit ab, deren spezifisches Gewicht 0,949 bei 15° betrug.

---

[1]) Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen **19** (1892), 82; Jahresb. f. Pharm. **1892**, 445.

[2]) Arch. der Pharm. **209** (1876), 204.

[3]) Berl. Berichte **11** (1878), 452.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 47.

Optisch war sie inaktiv und wurde beim Schütteln mit Sodalösung von dieser bis auf wenige übrig bleibende Flocken aufgenommen. Durch Titrieren mit alkoholischer Kalilauge wurde die Säurezahl 415 gefunden, einem Gehalt von 89 % Baldriansäurehydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ entsprechend.

Mexikanische Baldrianwurzel liefert demnach fast gar kein ätherisches Öl, sondern nur freie Baldriansäure. Da die Wurzel an und für sich stark nach der Säure riecht, so ist anzunehmen, daß diese darin im freien Zustand enthalten ist und sich nicht erst durch die Destillation bildet.

INDISCHES BALDRIANÖL.

Schimmel & Co.[1]) haben ein indisches Baldrianöl von *Valeriana Wallichii* DC. untersucht, das aus dem Vorgebirge des westlichen Himalaya stammte. Es verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9361, α_D — 34° 6′, $n_{D20°}$ 1,48712, S. Z. 37,3, E. Z. 39,8, E. Z. nach Actlg. 69,1, löslich in 0,3 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols, von 80 %igem Alkohol reichten noch nicht 10 Volumen zur Lösung aus. Die Farbe war gelblichgrün, der Geruch stark und sehr nachhaltig.

Aus indischer Baldrianwurzel (Stammpflanze?) erhielt K. Bullock[2]) mit 0,35 % Ausbeute leicht fluoreszierende, nicht unangenehm riechende Öle mit folgenden Konstanten: $d_{19°}$ 0,9819 und 0,9776, n 1,5025 und 1,5042, S. Z. 51,76 und 36,6 (entsprechend 9,4 % und 6,6 % Baldriansäure), Estergehalt 7,56 % und 7,07 % (berechnet als Isovalerianat eines Sesquiterpenalkohols), Alkoholgehalt 4,58 und 14,87 % (berechnet als $C_{15}H_{25}OH$). Das Öl bestand in der Hauptsache aus einem Sesquiterpen (Sdp. 250 bis 258°) und geringeren Mengen eines Sesquiterpenalkohols und eines tiefblauen Öls, dessen Farbe bei der Destillation über metallischem Natrium vollständig verschwand. Von den im Öle enthaltenen Säuren kamen Baldriansäure (Silbersalz) und Essig- oder Ameisensäure (?) in gebundener Form vor; ferner waren freie gesättigte Säuren, wahrscheinlich ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure (Smp. des Gemisches 60 bis 61°) und kleine Mengen freier ungesättigter Säuren zugegen.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 8.

[2]) Pharmaceutical Journ. **117** (1926), 152.

Nach einer Notiz in einer englischen Zeitschrift[1]) lieferte indische, gepulverte, wahrscheinlich alte Baldrianwurzel beim Ausziehen mit Petroläther 1,64 % eines Extraktes, der 47,4 % in 70 %igem Alkohol löslicher Substanz enthielt. Die letztere bestand zum großen Teil aus freien Säuren, einschließlich Valerian-, Öl-, Linolen- und Linolsäure, und 8,8 % Ester (berechnet als Bornylvalerianat). In dem in 70 %igem Alkohol unlöslichen Teil wurden ein flüssiger Kohlenwasserstoff und ein hochschmelzender Alkohol gefunden. Außerdem isolierte man ein Acetylderivat (Smp. 66,0 bis 66,5°).

1218. Japanisches Baldrian- oder Kessowurzelöl.

Herkunft und Gewinnung. Die japanische Baldrianwurzel kommt nicht, wie man anfangs annahm, von *Patrinia scabiosaefolia* Link her, sondern von *Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miq., einer Pflanze, die in Japan *„Kesso Kanokosô"* genannt wird. Sie gibt bei der Destillation bis 8 % Öl (meist 4 bis 5 %) und ist somit bedeutend ölreicher als die gewöhnliche Baldrianwurzel.

Eigenschaften. Das optisch linksdrehende, gelbliche bis bräunliche Öl ist im Geruch von Baldrianöl kaum zu unterscheiden, nur ist es schwerer und stärker drehend. d_{15° 0,960 bis 1,004; α_D — 23 bis — 34° 30′; n_{D20° 1,477 bis 1,487; S. Z. 1 bis 20; E. Z. 92 bis 138; E. Z. nach Actlg. 139 bis 166; löslich in 1 bis 2,5 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigt bisweilen ganz schwache Opalescenz.

Terpen- und sesquiterpenfreies japanisches Baldrianöl ist nach Th. Klopfer[2]) dunkelgelb und dickflüssig, von durchdringendem Geruch und Geschmack. Das spezifische Gewicht (d_{15°) liegt bei 0,990, die optische Drehung (α_D) ist etwa — 20°. Die Löslichkeit bei 20° C. in 70 %igem Alkohol ist 1:3,5 bis 5. Das terpen- und sesquiterpenfreie Öl ist anderthalbmal so ausgiebig wie das natürliche Öl.

T. Kariyone und E. Wakabayashi[3]) untersuchten den Einfluß verschiedener Düngungsmittel auf Ernte und Ölgehalt der Kessowurzel. Bei Stickstoffmangel waren Ernte und Ölgehalt der Wurzel ebenso gering wie beim Anbau ohne Dünger. Nicht beeinflußt wurde durch die Düngung die Qualität des Kessoöls. Verschiedene Kessoöle hatten folgende Konstanten:

---

[1]) Abstracts of chem. Papers. Nach Australasian Journ. of Pharm. **41** (1926), 305.

[2]) Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 170.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1929**, 108. Nach Pharm. Zentralh. **70** (1929). 815.

d_{15° 0,947 bis 0,998, α_{D15° — 30,7 bis — 45,5°, S. Z. 1,1 bis 5,9, E. Z. 137,6 bis 150,1. Diese Werte sind etwas anders als die vom Deutschen Arzneibuch für Baldrianöl verlangten. Nach Ansicht der Verfasser findet vielleicht eine teilweise Hydrolyse des Esters in der Wurzel während des Transportes nach Deutschland statt, wodurch die dort gewonnenen Öle abweichende Eigenschaften besitzen.

Zusammensetzung. Auch in der Zusammensetzung ist das Kessoöl dem Baldrianöl sehr ähnlich, denn es enthält fast alle Bestandteile wie dieses und außerdem eine Verbindung, die das höhere spez. Gewicht verursacht, das Kessylacetat. Bei der fraktionierten Destillation geht zuerst ein stark saurer, abscheulich nach faulem Käse riechender Vorlauf über, der Essigsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich auch Valeraldehyd enthält.

Die von 155 bis 160° siedende Fraktion dreht stark nach links und besteht, wie der entsprechende Anteil des Baldrianöls, aus l-α-Pinen[1]) (Nitrosopinen, Smp. 101°) und l-Camphen[2]) (Isoborneol, Smp. 212°). Zwischen 170 und 180° ging Dipenten[1]) (Tetrabromid, Smp. 123°) über. Es ist aber fraglich, ob dies Terpen einen Bestandteil des ursprünglichen Öls bildet, oder ob es erst durch die Einwirkung der Säuren auf Pinen oder Terpineol entstanden ist.

Das Borneol des Kessoöls ist, wie das des Baldrianöls, linksdrehend und als Essigsäure- und Isovaleriansäureester[1]) vorhanden. Das im Baldrianöl gefundene Bornylformiat fehlt im Kessoöl ganz. Terpineol[1]) wurde durch die Bildung des Dipentendijodhydrats (Smp. 76°) in der von 200 bis 220° siedenden Fraktion nachgewiesen. Andre für Terpineol charakteristische Reaktionen konnten wegen der schwer zu entfernenden Verunreinigung mit Borneol nicht erhalten werden. Die zwischen 260 und 280° übergehende Fraktion von ausgesprochenem Sesquiterpengeruch gab mit Salzsäure kein festes Chlorhydrat. Die höchstsiedenden Anteile des Kessoöls enthalten, neben einem blauen Öl, den Essigester eines Alkohols $C_{14}H_{24}O_2$, das Kessylacetat[1]).

Kessylacetat. Es geht im Vakuum (15 bis 16 mm Druck) zwischen 178 und 179° über. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt gegen 300°; α_D — 70° 6′[1]). Der Ester war bisher nur als dickflüssiges, selbst bei — 20° nicht fest

---

[1]) J. Bertram u. E. Gildemeister, Arch. der Pharm. 228 (1890), 483.
[2]) J. Bertram u. H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 18.

werdendes Öl bekannt, bis es Y. Asahina und S. Nakanishi[1]) gelang, ihn als bei 60 bis 61° schmelzende Kristalle zu erhalten. Sdp. 280 bis 283° bei 754 mm; $\alpha_{D18°}$ — 62,74°.

Kessylalkohol. Er kristallisiert in großen, schön ausgebildeten Kristallen im rhombischen System, ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Er schmilzt bei 85° und siedet bei 11 mm Druck zwischen 155 und 156°, bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 300 und 302°. Seine alkoholische Lösung ist linksdrehend. Asahina fand für $[\alpha]_{D23°}$ = — 44,72°.

Die näheren von Asahina und seinen Mitarbeitern[1]) ausgeführten Untersuchungen haben die ursprünglich von Bertram und Gildemeister für den Alkohol aufgestellte Formel $C_{14}H_{24}O_2$ in Frage gestellt, da die Analysenzahlen verschiedener Derivate mehr für $C_{15}H_{24}O_2$[2]) sprechen. Kessylalkohol ist als ein gesättigter sekundärer Alkohol anzusehen, der zwei Benzolringe und ein Sauerstoffatom in Ätherform enthält. Das Phenylurethan schmilzt bei 168°.

Nach Bertram und Gildemeister ensteht durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure aus dem Kessylalkohol ein um 2 Wasserstoffatome ärmerer Körper, der in derben, bei 104 bis 105° schmelzenden Nadeln kristallisiert und das polarisierte Licht nach rechts ablenkt. Die japanischen Forscher, die seine Ketonnatur erkannten, nennen ihn α-Kessylketon. Es bildet zwei Oxime vom Smp. 153 bis 154° und 65 bis 70°.

Bei der Reduktion des Ketons mit Natrium und Alkohol entsteht Isokessylalkohol, Smp. 118 bis 119°, der, mit Natriumbichromat in Eisessig oxydiert, Isokessylketon, Smp. 56°, liefert. β-Kessylketon $C_{14}H_{22}O_2$, Smp. 111 bis 112°, wird aus dem α-Keton und ebenso aus dem Iso-Keton durch mehrstündiges Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Wasser erhalten. β-Kessylketon lieferte bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol einen neuen Alkohol, β-Kessylalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ (Smp. 153°; $[\alpha]_D$ — 17,3°), der keine Färbung mit Vanillin-Salzsäure gab, zum Unterschied von Kessyl- und Isokessylalkohol, aus dem es durch Oxydation regeneriert wurde.

$$\text{Kessylalkohol} \xrightarrow{O} \alpha\text{-Kessylketon} \xrightarrow{HCl} \beta\text{-Kessylketon} \underset{O}{\overset{H}{\rightleftarrows}} \beta\text{-Kessylalkohol}$$

$$\alpha\text{-Kessylketon} \xrightarrow{H} \text{Isokessylalkohol} \underset{H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} \text{Isokessylketon} \xrightarrow{HCl} \beta\text{-Kessylketon}$$

[1]) Asahina u. Hongo, Journ. pharm. Soc. of Japan **1924**, Nr. 506, S. 13. Nach Chem. Zentralbl. **1924**, II. 673 und Chem. Abstracts 18 (1924), 2510. — Asahina u. Nakanishi, Journ. pharm. Soc. of Japan **1926**, Nr. 536, S. 75; **1927**, Nr. 544, S. 65; **48** (1928), 1; **49** (1929), 14; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 196; **1927**, 219; **1928**, 200; **1929**, 194; **1930**, 183.

[2]) Siehe S. 943, zweite und dritte Zeile von unten.

α- und Isokessylketon gaben bei der Behandlung mit Amylformiat und Natrium in absolutem Äther Oxymethylen-α-kessylketon $C_{15}H_{22}O_3$ (Smp. 110°). β-Kessylketon lieferte bei derselben Behandlung Oxymethylen-β-kessylketon $C_{15}H_{22}O_3$ (Smp. 120°). Durch Ozonisierung der Oxymethylenverbindungen wurden α-Kessyldiketon $C_{14}H_{20}O_3$ (Smp. 140°) und β-Kessyldiketon $C_{14}H_{20}O_3$ (Smp. 125°) erhalten. Aus Kessylalkohol, Benzylchlorid und Natrium in Toluol gewann man den Benzylkessyläther $C_{14}H_{23}O \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Smp. 147°). Auf Grund ihrer Untersuchungen kamen die Verfasser zu folgenden Schlüssen: α- und Isokessylketon enthalten die Gruppe $-\overset{1}{C}H_2 \cdot \overset{2}{C}O \cdot \overset{3}{C}H<$, das Kohlenstoffatom 3 ist tertiär und asymmetrisch: Isokessylketon ist die Razemverbindung. Das β-Kessylketon enthält die Gruppe $-\overset{1}{C}H_2 \cdot \overset{2}{C}O \cdot \overset{3}{C}\lessgtr$ mit dem quaternären Kohlenstoffatom 3.

Bei kurzem Schütteln mit schwacher alkoholischer Salzsäure erhielten Y. Asahina und S. Nakanishi aus α-Kessylketon (I) ein neues isomeres γ-Kessylketon (Smp. 70°; Semicarbazon, Smp. 177°) und beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch die Lösung von α-Kessylketon in absolutem Äther Desoxy-α-kessyldichlorid $C_{14}H_{22}OCl_2$ (II; Smp. 128°). Beide Verbindungen wurden von konzentrierter Salzsäure in β-Kessylketon verwandelt. Das Dichlorid gab, mit Alkali behandelt, Desoxy-α-kessylenketon $C_{14}H_{20}O$ (III; Sdp. 156 bis 157° [5 mm]; Semicarbazon, Smp. 170°) und dieses bei der katalytischen Hydrierung Desoxy-α-kessylanon $C_{14}H_{24}O$ (IV; Sdp. 129 bis 131° [3 mm]; Semicarbazon, Smp. 217°), das sich mit Natrium und Alkohol zum Desoxy-α-kessylanol $C_{14}H_{25}(OH)$ (V; Sdp. 133° [3 mm]) reduzieren ließ. Beim Erhitzen von Desoxy-α-kessylketondichlorid, wie auch von Desoxykessylenketon, mit Natrium und Alkohol gewann man Desoxy-α'-kessylanol $C_{14}H_{25}(OH)$ (Smp. 133°). Bei der Darstellung der Oxymethylenverbindungen des α- und β-Kessylketons (VI) ergaben sich als Nebenprodukte 2 Pinakone $C_{28}H_{46}O_4$ (Smp. 253° und 245°) und außerdem in der α-Reihe das Isokessylketon $C_{14}H_{22}O_2$ (Semicarbazon, Smp. 263°). Das saure Nebenprodukt von der Ozonspaltung des Oxymethylen-α-kessylketons erwies sich als eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_5$ (α-Kessylonsäure, VIII; Smp. 239°). Sie bildete sich auch beim Kochen von α-Kessyldiketon (VII) mit alkoholischer Kalilauge.

$$O<R\left]\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. \rightarrow \begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}R\left]\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. \rightarrow \;/\!\!/\; R\left]\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. \rightarrow R\left]\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. \rightarrow R\left]\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H(OH)\end{matrix}\right.$$

(I) α-Kessylketon (II) Desoxy-α-kessylketondichlorid (III) Desoxy-α-kessylenketon (IV) Desoxy-α-kessylanon (V) Desoxy-α-kessylanol

$$\searrow \quad O<R\left]\begin{matrix}C{=}CHOH\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. \rightarrow O<R\left]\begin{matrix}CO\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. \rightarrow O<R\begin{matrix}-COOH\\ -COOH\end{matrix}$$

(VI) Oxymethylen-α-kessylketon (VII) α-Kessyldiketon (VIII) α-Kessylonsäure

Beim Erhitzen von α-Kessylketon mit Palladiumkohle (1:10) oder mit Kohle allein auf 220 bis 240° erhielt man blaues Iso-desoxy-α-kessylenketon $C_{15}H_{22}O$ (Sdp. 153 bis 155° [7 mm]; Semicarbazon, Smp. 180°). Durch katalytische Hydrierung wurde es in Iso-desoxy-α-kessylanon $C_{15}H_{26}O$ (Sdp. 134 bis 136° [5 mm]; Semicarbazon, Smp. 220 bis 223°) übergeführt.

Kessylalkohol, mit Palladiumkohle auf 220 bis 250° erhitzt, ergab ebenfalls ein blaues Öl, das bei der Behandlung mit Phosphorsäure in das darin lösliche, tiefblaue Kessazulen $C_{15}H_{18}$ (Sdp. 153° [7 mm]; Pikrat, Smp. 123°; Styphnat, Smp. 106°) und in das in ihr unlösliche Kessylen $C_{15}H_{22}$ ($d_{40}^{18°}$ 0,9115; $[\alpha]_{D24°}$ + 16,89°; $n_{D18°}$ 1,48995) zerlegt wurde. Das Absorptionsspektrum des Kessazulens stimmte mit dem des Azulens gut überein.

Beim Hydrieren von Kessazulen bzw. Kessylen wurde gegen Permanganat beständiges Octohydrokessazulen $C_{15}H_{26}$ (Sdp. 112 bis 115° [7,5 mm] bzw. Tetrahydrokessylan $C_{15}H_{26}$ (Sdp. 105 bis 108° [5 mm]) erhalten. Demnach sind Kessazulen und Kessylen tricyclische Verbindungen.

Das nach Verseifen der höher siedenden Anteile des Kessoöls und Abscheiden des Kessylalkohols durch Abkühlen verbleibende sog. Blauöl kochten Asahina und Nakanishi mit Wasser aus. Durch Ausäthern des wäßrigen Auszuges erhielten sie eine Verbindung $C_{15}H_{26}O_3$ (Kessoglycerin, Smp. 258 bis 260°), die mit Natriumbichromat in Eisessig zu einem Triketon $C_{15}H_{20}O_3$ (Kessotriketon, Smp. 208°; Trisemicarbazon, Smp. 208°) oxydiert wurde.

Ein Kessoöl aus Toyama (Ernte 1927; $d_{20°}$ 0,98; $[\alpha]_D$ — 32,44°) enthielt kaum Kessylalkohol. Dagegen wurde aus der Fraktion 170 bis 180° (7 mm) eine Verbindung $C_{19}H_{30}O_5$ (Kessoglykoldiacetat, Smp. 119°) isoliert, die bei der Verseifung 2 Acetylgruppen abspaltete. Die Grundsubstanz $C_{15}H_{26}O_3 + H_2O$ (Smp. 58 bis 59°) wurde Kessoglykol genannt.

1219. Speiköl.

Die in den steirischen Alpen wachsende, unscheinbare Speik-Pflanze, *Valeriana celtica* L., liefert die früher unter den Namen Alpenspik, celtischer Spik, *Spica celtica* bekannte Droge. Die Wurzel gibt bei der Destillation 1,5 bis 1,75 % ätherisches Öl von starkem, mehr an Römisch-Kamillen- und Patchouliöl als an Baldrianöl erinnerndem Geruch. Es hat das spez. Gewicht 0,967 und siedet von 250 bis 300° [1]).

Ein von H. Haensel [2]) in einer Ausbeute von 0,1 % erhaltenes Öl roch nach Baldrian- und Haselwurzel. $d_{20°}$ 0,9693; α_D — 42°; V. Z. 62,5; E. Z. des vorher verseiften und dann acetylierten Öls 71,9; löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol. Es enthielt Palmitinsäure und ein bei etwa 255° siedendes Sesquiterpen von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,9359, α_D — 30,88°.

---

1) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1887**, 636.

2) Chem. Zentralbl. **1909**, II. 1557.

Familie: COMPOSITAE.

1220. Ageratumöl.

Die in warmen Ländern sehr verbreitete Composite *Ageratum*[1]) *conyzoides* L. findet sich beispielsweise auf Java[2]), in Mittel-Afrika[3]) und besonders in Annam[4]), wo sie wegen ihres massenhaften Auftretens eine Plage für den Pflanzer bedeutet.

Die Pflanze wurde zuerst in Buitenzorg von P. van Romburgh[5]) destilliert, der dabei das Auftreten von Methylalkohol beobachtete. $d_{27,5^\circ}$ 1,015; α_D — 2,75°. Das Öl siedete bei ungefähr 260° und dürfte der Sesquiterpenreihe angehörende Verbindungen enthalten.

Ein andres, ebenfalls aus Java stammendes Muster hatte: d_{15° 1,028, α_D — 1° 22′, löslich in 1 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols[6]).

Ein von K. L. Moudgill[7]) durch Wasserdampfdestillation von *Ageratum conyzoides* („Appa-Gras") mit einer Ausbeute von 0,02 % (aus frischen Pflanzen) und von 0,16 % (aus getrockneten Pflanzen) gewonnenes dunkelbraunes Öl hatte folgende Konstanten: $d_{4^\circ}^{28^\circ}$ 1,008, n_{D28° 1,5230, S. Z. 0, E. Z. 17,4, Acetylzahl 45,6. Durch Destillation bei 19 mm Druck wurden die Fraktionen: Sdp. 130 bis 135° 77 % und Sdp. über 135° 12 % erhalten. Die erste Fraktion war optisch inaktiv und entsprach der Formel $C_{12}H_{16}O_2$.

Roure-Bertrand Fils[4]) geben für ein Ageratumöl, das sie aus Annam erhalten hatten, folgende Eigenschaften an: d_{15° 1,1090,

[1]) *Ageratum mexicanum* Sims hat nach H. Molisch u. S. Zeisel (Berichte bot. Ges. 6 [1888], 353) im frischen Zustand einen wahrscheinlich von einem ätherischen Öl herrührenden Geruch, während die Pflanze im getrockneten Zustand nach Cumarin riecht, von dem ein Gehalt von 0,06 % nachgewiesen worden ist. Die Blätter von *A. brachystephanum* Reg. enthalten ebenfalls nach dem Absterben Cumarin.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 57.

[3]) E. de Wildeman, Notices sur les plantes utiles. Publication de l'État du Congo **1906**, Vol. II. Fasc. 1, S. 110.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 8.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1887**, 636.

[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[7]) Quarterly Journ. Indian chem. Soc. **1** (1925), 273. Nach Chem. Zentralbl. **1925**, II. 1816.

α_D — 1° 20′, S. Z. 0,9, E. Z. 11,2, fast vollständig löslich in 5 und mehr Vol. 80 %igen und in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Das Öl war in einer Ausbeute von 0,0054 % destilliert worden.

1221. Hundefenchelöl.

Zu den in Nordamerika verbreiteten *Eupatorium*-Arten gehört auch das von den Küstenstrichen Virginiens an durch die Südstaaten verbreitete *Eupatorium capillifolium* (Lam.) Small. (*E. foeniculaceum* Willd.). Der volkstümliche Name „Hundefenchel, Dog Fennel" erklärt sich durch die dem Fenchel ähnlichen Blätter der Pflanze.

Ein in Florida aus der ganzen Pflanze destilliertes Öl war von heller Farbe und hatte einen aromatisch pfefferartigen, dem Fenchel völlig unähnlichen Geruch. $d_{15°}$ 0,935; α_D + 17° 50′. Es enthielt große Mengen von Phellandren[1]. Ein zweites, aus blühendem Kraut hergestelltes Öl (Ausbeute etwa 0,1 %) hatte $d_{15°}$ 0,926, α_D + 18° 38′, E. Z. 7,11 und hohen Phellandrengehalt[2]. Während diese Öle nach rechts drehten, waren 30 Proben, die E. R. Miller[3] im Laufe von 11 Jahren aus Material, das in Alabama gesammelt worden war, destilliert hatte, sämtlich linksdrehend. Die Ausbeute betrug 0,8 bis 1,35 % aus frisch gesammeltem Kraut; $d_{25°}^{25°}$ 0,9278 bis 0,9472; α_D — 3,7 bis — 16,8°; $n_{D20°}$ 1,50055 bis 1,50688; S. Z. 0,18 bis 0,25; V. Z. 10,92 bis 13,67; löslich in etwa 0,7 Vol. 90 %igen Alkohols; auf Zusatz von mehr zeigte sich Trübung. Das Öl enthielt höchstens Spuren von Aldehyden und Ketonen und vielleicht ein wenig Salicylsäure. Durch eine Methoxylbestimmung wurde die Anwesenheit eines Phenoläthers festgestellt, der sich als Thymohydrochinondimethyläther (Sdp. 244°) erwies und den Hauptbestandteil des Öls bildete. Bei der Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure lieferte es Thymohydrochinon (Smp. 142°), das sich zu Thymochinon (Smp. 44 bis 45°) oxydieren ließ. Durch Destillation des Öls mit Alkohol gelang es, eine Fraktion abzuscheiden, die Terpene von niedrigem spezifischem Gewicht (bis 0,8295 bei 25°) und Phellandrene (Nitrosite, Smp. 96 bis

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 70.
[2]) Ebenda April **1904**, 99.
[3]) Bull. of the University of Wisconsin Nr. 693. Madison (Wisc.) 1914, S. 7.

98°, 100 bis 101° und 111 bis 114°) enthielt. Pinen und Sabinen konnten nicht nachgewiesen werden. Auch Linalool scheint nicht zu den Bestandteilen des Öls zu gehören, wohl aber Borneol, das durch die Oxydation zu Campher (Oxim, Smp. 116 bis 117°) charakterisiert wurde. In der Verseifungslauge des Öls waren neben Essigsäure (Silbersalz) auch noch andre flüchtige Säuren vorhanden.

1222. Ayapanaöl.

Herkunft. *Eupatorium triplinerve* Vahl (*E. ayapana* Vent.) ist eine im äquatorialen Amerika einheimische, in andern tropischen Gegenden vielfach verwilderte, in Ostindien, Mauritius, Mayotta und Réunion angebaute Composite, deren Blätter als Ayapanatee bei Verdauungsstörungen, Darm- und Lungenleiden verwendet werden. Bei der Destillation gaben sie 1,14 % ätherisches Öl[1]).

Eigenschaften[1]). Öl von lichtgrüner Farbe und eigentümlichem Geruch. d_{15° 0,9662 bis 0,9808; $\alpha_D + 2°55'$ bis $+ 6°$; n_D 1,50882[2]); S. Z. 5,5 (1 Bestimmung); E. Z. 5,9 bis 8,0; E. Z. nach Actlg. 23,4 (1 Bestimmung); löslich in 1½ bis 4½ Vol. und mehr 90%igen Alkohols. Bei der Destillation gingen bei 3,5 mm Druck 57,4 % von 40 bis 104°, und 28 % von 104 bis 105° über; im Rückstand blieben 15,9 %[1]). Bei 12 mm Druck siedeten von einem andern Öl 8 % von 55 bis 116°, 80 % von 116 bis 119° und 12 % von 119 bis 123°[2]).

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung von F. W. Semmler[2]) bestand die Hauptfraktion des Öls aus einem Gemisch eines sauerstoffhaltigen Körpers mit einem Sesquiterpen. Um die erstere Verbindung rein darzustellen, wurde die nach dem Kochen über Natrium konstant bei 118° (12 mm) siedende Fraktion mit Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt. Der so erhaltene Körper, dessen Zusammensetzung zu $C_{12}H_{18}O_2$ gefunden wurde, hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 118° (12 mm), d_{20° 0,9913, $\alpha_D \pm 0$, n_D 1,51339, Mol.-Refr. gefunden 58,88, berechnet für $C_{12}H_{18}O_2 /_2$ 57,42. Da die Beständigkeit gegen Natrium auf einen ätherartigen Körper hinwies, wurde

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 14; April 1908, 14.
[2]) Semmler, Berl. Berichte 41 (1908), 509.

die Substanz mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor behandelt, wodurch sie in Thymohydrochinon überging (Sdp. 150 bis 160° unter 12 mm Druck; Smp. 143°), das durch Oxydation zu Thymochinon (Smp. 48°; Monoxim, Smp. 160 bis 161°) näher charakterisiert wurde. Daneben war als Zwischenprodukt der Reaktion der Monomethyläther $C_{11}H_{16}O_2$ (Sdp. 117 bis 130° unter 12 mm Druck; $d_{20°}$ 1,0111; n_D 1,5188) entstanden. Den Hauptbestandteil des Öls bildete also der Dimethyläther des Thymohydrochinons, der bis dahin nur von O. Sigel[1]) im Arnicawurzelöl aufgefunden worden war.

Wahrscheinlich enthält das Öl auch kleine Mengen Cumarin. Die im frischen Zustand fast geruchlose Pflanze besitzt nach dem Trocknen einen charakteristischen Geruch nach Cumarin und Melilotsäure. E. Heckel[2]), der die Beobachtung gemacht hat, daß Anästhetica imstande sind, aus frischen Pflanzen Cumarin in Freiheit zu setzen, fand, daß bei der frischen Ayapanapflanze durch Behandlung mit Äthylchlorid der Duft schon nach 5 bis 6 Minuten, mit Äthyläther und Chloroform nach etwa 15 Minuten auftritt.

1223. Öl von Eupatorium serotinum.

Aus dem Kraut des im östlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika vorkommenden *Eupatorium serotinum* Mchx. erhielt E. R. Miller[3]) 0,51 % Öl (berechnet auf das nicht getrocknete Kraut); $d_{25°}$ 0,9075; α_D linksdrehend; $n_{D24°}$ 1,4990; S. Z. 0,5; V. Z. 28,7; V. Z. nach Actlg. 61,92; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols; auf Zusatz von 1,7 Vol. trübte sich die Lösung. Das Öl war ziemlich dunkel gefärbt, so daß eine genaue Bestimmung der Drehung nicht möglich war; es enthält vermutlich Spuren Salicylsäure und scheint in der Hauptsache aus Sesquiterpenen zu bestehen.

---

[1]) Liebigs Annalen **170** (1873), 345.

[2]) Compt. rend. **152** (1911), 1825.

[3]) Bulletin of the University of Wisconsin Nr. 693, Madison (Wisc.) 1914, S. 38. — Nach demselben Autor konnten aus dem Kraut von *Eupatorium purpureum, E. hyssopifolium* und *E. perfoliatum* keine Öle oder nur Spuren davon gewonnen werden. — Aus den Wurzeln von *E. aromaticum* L. erhielt C. H. Blouch (Americ. Journ. Pharm. **62** [1890], 124) bei der Destillation mit Wasser 0,8 % ätherisches Öl.

1224. Liatrisöl.

Die Blätter von *Liatris spicata* Willd., die im Handel zuweilen als Vanilleblätter bezeichnet werden, enthalten nach W. F. Henry[1]) 0,09 % ätherisches Öl. Wegen ihres Gehalts an Cumarin, der aber niedriger ist als bei *L. odoratissima* Willd., hat man im botanischen Garten von Marseille anscheinend erfolgreiche Anbauversuche[2]) mit der Pflanze angestellt.

Liatris odoratissima Willd. (Hirschzunge, Hundszunge, dog's oder hound's tongue, vanilla) ist stellenweise im Savannenwald von Nordcarolina bis Florida in großen Mengen anzutreffen. Die Blätter, die frisch wenig, trocken aber stark cumarin- und vanilleartig riechen, werden vielfach als Mottenmittel und zum Parfümieren von Tabak verwendet. W. Procter[3]) wies in ihnen Cumarin nach, das zeitweise daraus im großen dargestellt worden ist. Aus 1 lb. trockner Blätter erhielt Th. F. Wood[4]) 2 bis 2,5 Drachmen (0,78 bis 0,98 %) reines Cumarin. Außerdem enthalten die Blätter einen sehr unangenehm und anhaftend riechenden Körper, das Liatrol.

Die Akklimatisierung von *L. odoratissima* in Marseille ist nicht gelungen[2]).

1225. Öl von Chrysothamnus graveolens.

Aus den blühenden Zweigspitzen von *Chrysothamnus graveolens* Greene (*Bigelowia dracunculoides* DC.), einer bei Reno (Nevada) vorkommenden Composite, gewannen M. Adams und R. Billinghurst[5]) durch Wasserdampfdestillation ein hauptsächlich aus Dipenten[6]) bestehendes Öl mit den Konstanten: d_{18° 0,8746, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 1,62°, n_{D20° 1,4842. Je nach der Jahreszeit schwankte die Ausbeute an Öl zwischen 0,04 und 0,85 %.

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. **64** (1892), 603.

[2]) Parfum. moderne **3** (1910), 77.

[3]) W. Procter jun., Americ. Journ. Pharm. **31** (1859), 556; Jahresber. d. Chem. **1860**, 486; Pharm. Zentralbl. **1860**, 896.

[4]) Pharmaceutical Journ. III. **12** (1882), 764.

[5]) Journ. Americ. chem. Soc. **49** (1927), 2896.

[6]) Über den Nachweis wird nichts gesagt.

1226. Öl von Chrysothamnus nauseosa.

M. Adams und R. Billinghurst[1]) gewannen durch Wasserdampfdestillation die durch ihren schlechten Geruch ausgezeichneten ätherischen Öle der Blätter und Zweige verschiedener Varietäten von *Chrysothamnus nauseosa* aus Nevada.

Öl von Chrysothamnus nauseosa grapholodes: Ausbeute 0,49 %, $d_{18°}$ 0,8651, $n_{D20°}$ 1,5080.

Öl von Chrysothamnus nauseosa viridulens: Ausbeute 0,17 %, $d_{18°}$ 0,9045, $n_{D20°}$ 1,5000.

Öl von Chrysothamnus nauseosa hololeucus: Ausbeute 0,18 %, $d_{18°}$ 0,9797, $n_{D20°}$ 1,5399.

Öl von Chrysothamnus nauseosa Mohavensis (aus dem botanischen Garten von Berkeley, Kalifornien): Ausbeute 0,16 %, $d_{18°}$ 0,8924, $n_{D20°}$ 1,4971.

1227. Öl von Chrysothamnus viscidiflorens elegans.

Die Zweigspitzen von *Chrysothamnus viscidiflorens elegans*, einer bei Franktown (Nevada) wachsenden Composite, lieferten nach M. Adams und R. Billinghurst[1]) bei der Wasserdampfdestillation ein schlecht riechendes Öl mit den Konstanten: $d_{18°}$ 0,8549, $[\alpha]_{D20°} + 20,67°$, $n_{D20°}$ 1,4797, Jodzahl (Hübl) 325,3.

1228. Öl von Solidago odora.

Herkunft. Die große Compositen-Gattung *Solidago* ist in den Vereinigten Staaten Nordamerikas mit nicht weniger als 75 Arten vertreten, von denen etwa 50 östlich des Felsengebirges vorkommen, die sämtlich unter der Bezeichnung Goldrute („Golden-rod") bekannt sind. Viele dieser Pflanzen besitzen mehr oder weniger aromatische Eigenschaften, und einige sind in gewissen Gegenden so reichlich vorhanden, daß sie als gewöhnliches Unkraut betrachtet werden.

Solidago odora Ait. wird „Sweet scented golden-rod" oder „Blue mountain tea" genannt; ihr Verbreitungsgebiet wird von New Hampshire, Florida, Missouri und Texas begrenzt.

Die Ausbeute beträgt bei der Destillation etwa 1 %, zuweilen aber wurde weniger (bis herab zu 0,64 %), einmal auch bedeutend

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 49 (1927), 2896.

mehr Öl (1,53 %) erhalten[1]). Die Handelsöle sind meist nicht rein, sondern Destillate aus Gemischen von *Solidago odora* mit andern Kräutern[2]).

Eigenschaften. Das Öl hat einen kräftig aromatischen, gleichzeitig an Anis und Safrol erinnernden, aber nicht besonders angenehmen Geruch. $d_{15°}$ 0,94 bis 0,96[3]); $\alpha_D + 9°20'$ bis $+13°12'$; $n_{D25°}$ 1,506 bis 1,514; V. Z. 7 bis 9; V. Z. nach Actlg. 19,4; löslich in 0,4 Vol. 90 %igen Alkohols[1]).

Zusammensetzung. Das Öl ist von E. R. Miller und J. M. Moseley[1]) untersucht worden. Nachgewiesen wurde Methylchavicol durch die Oxydation zu Anissäure (Smp. 184°) und Homoanissäure (Smp. 85 bis 86°). Der Methylchavicolgehalt betrug etwa 76 % (Methoxylbestimmung). Anethol war abwesend; auch Phenole, Aldehyde und Ketone fehlten. Das Vorhandensein von α-Pinen ist zweifelhaft; der Kohlenwasserstoff lieferte zwar ein Nitrosochlorid vom Smp. 103°, aber keine richtig schmelzenden Nitrolaminbasen. Die Phellandrenreaktion fiel negativ aus; auch Campher konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde Borneol durch den Schmelzpunkt (203 bis 204°) und das Phenylurethan (Smp. 138 bis 139°) charakterisiert. Außer Borneol scheint noch ein andrer Alkohol im Öl vorzukommen. In den Verseifungslaugen waren vermutlich drei flüchtige Säuren und eine nicht flüchtige enthalten.

1229. Öl von Solidago canadensis.

Das frische, blühende Kraut von *Solidago canadensis* L. gibt 0,63 % Öl. Es ist von hellgelber Farbe und hat einen sehr angenehmen, süßlich aromatischen Geruch. $d_{15°}$ 0,859; $\alpha_D - 11°10'$[4]).

Das Öl enthält etwa 85 % Terpene, und zwar wesentlich Pinen, neben dem etwas Phellandren und Dipenten und vielleicht auch Limonen vorhanden sind. Die höher siedenden Anteile bestehen aus Borneol, Bornylacetat und Cadinen. Quantitative Bestimmungen ergaben einen Gesamtgehalt von

---

[1]) Miller u. Moseley, Journ. Americ. chem. Soc. 37 (1915), 1286.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 64; Oktober 1906, 72.
[3]) Ebenda Oktober 1891, 40.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 57; April 1897, 53.

9,2 % Borneol, wovon 3,4 % als Acetat anwesend sind. Es ist merkwürdig, wie eng sich dieses Goldrutenöl seiner chemischen Zusammensetzung nach an die aus einer ganz andern Pflanzenfamilie erhaltenen Fichtennadelöle anschließt.

1230. Öl von Solidago rugosa.

Solidago rugosa Mill. wächst an feuchten Stellen in Nordamerika; sie ist von Neufundland westlich bis Ontario und südwestlich bis zum Golf von Mexiko verbreitet. Das frische Kraut lieferte[1] 0,4 % ätherisches Öl ($d_{25°}^{25°}$ 0,8620; α_D — 12° 8′; $n_{D23°}$ 1,4813; V. Z. 4,22; V. Z. nach Actlg. 10,97), das zwischen 165 und 180° siedete und hauptsächlich aus l-α-Pinen zu bestehen schien, worauf die Eigenschaften und die Bildung eines Nitrosochlorids hindeuteten. Die Konstanten der höher siedenden Anteile wiesen darauf hin, daß auch d-Limonen und β-Pinen zu den Bestandteilen des Öls zu rechnen sind.

1231. Öl von Solidago nemoralis.

Schimmel & Co.[2] beschreiben ein Öl von *Solidago nemoralis* Ait., das ihnen aus Nordamerika zugesandt war. Das hellolivgrüne Öl hatte einen eigenartigen, etwas an Cypressenöl erinnernden Geruch. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,8799, α_D — 23° 10′, E. Z. 14,4, E. Z. nach Actlg. 38,2. Das Öl war trübe löslich in etwa 7 Vol. und mehr 95 %igen Alkohols.

Ein von E. R. Miller und M. H. Eskew[3] untersuchtes Öl war im Oktober in einer Ausbeute von 0,322 % aus blühendem Kraut destilliert worden. $d_{25°}^{25°}$ 0,8532; α_D — 16,17°; $n_{D18°}$ 1,47397; löslich in etwa 4 Vol. 90 %igen und etwa 24 Vol. 70 %igen Alkohols; V. Z. 5,6; V. Z. nach Actlg. 9,4. Miller und Eskew fanden in dem Öl etwa 0,6 % Phenole und ferner als Hauptbestandteil α-Pinen. Das Pinen zeigte α_D — 19,37°, woraus die Autoren schließen, daß ein Gemisch von l- und d-α-Pinen vorliegt. Es wurde durch die Darstellung des Nitrosochlorids und des Nitrolpiperidins (Smp. 118 bis 119°) gekennzeichnet. Phellandren wurde nicht gefunden, ebensowenig

---

[1] Miller u. Moseley, Journ. Americ. chem. Soc. **37** (1915), 1285.
[2] Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 65.
[3] Journ. Americ. chem. Soc. **36** (1914), 2538.

Borneol, obwohl ein campherartiger Geruch, der sich bei der Oxydation einer für Borneol in Betracht kommenden Fraktion bemerkbar machte, auf die Anwesenheit dieses Alkohols hindeutete. Der Nachweis von Campher mißlang, wohl aber wurde aus dem Öl Salicylsäure durch Schütteln mit 3%iger Kalilauge abgeschieden. Sie gab die Farbreaktion mit Ferrichloridlösung und entwickelte bei der Behandlung mit Methylalkohol und Schwefelsäure den bekannten Geruch des Methylsalicylats. In der Verseifungslauge des Öls war Essigsäure enthalten (Silbersalz).

1232. Öl von Euthamia caroliniana.

Euthamia (Solidago) caroliniana (L.) Greene ist eine Composite, die einen Teil der südlichen Vereinigten Staaten bewohnt; am häufigsten kommt sie im Küstengebiete, besonders in Florida vor. Das in einer Ausbeute von 0,693 % aus dem frischen, noch nicht aufgeblühten, in der Nähe von Orlando (Orange County, Fla.) gesammelten Kraut destillierte Öl hat G. A. Russell[1]) untersucht. Es hat eine blaßgelbe Farbe und einen angenehmen, aromatischen Geruch. d_{23° 0,8587; α_D — 10° 48′; n_D 1,4805; E. Z. 6,35; E. Z. nach Actlg. 25,3; leicht löslich in 6 Vol. 90%igen Alkohols; mit leichter Trübung löslich in 9 Vol. 70%igen Alkohols und mehr. Das Öl enthielt keine Phenole, wohl aber Aldehyde (Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure). Der Hauptbestandteil ist Dipenten, das durch das Tetrabromid vom Smp. 124° identifiziert wurde; vielleicht enthält das Öl auch Pinen, Limonen, veresterte Ameisen- und Essigsäure.

1233. Grindeliaöl.

Aus dem trocknen Kraut der im westlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika einheimischen *Grindelia robusta* Nutt. erhielt H. Haensel[2]) bei der Destillation 0,288 % eines stark und nicht angenehm riechenden Öls. d_{15° 0,9582; α_D (umgerechnet aus der alkoholischen Lösung) — 8° 8′; V. Z. 75,1; V. Z. nach Actlg. 162,1. Es enthält 8 % eines braunen, phenolartigen Öls und Borneol.

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **38** (1916), 1398.

[2]) Chem. Zentralbl. **1907**, I. 1332.

1234. Erigeronöl.

Oleum Erigerontis. Essence d'Erigeron. — Oil of Erigeron. Oil of Fleabane.

Herkunft. *Erigeron canadensis* L. ist ein sehr gemeines, besonders auch in den amerikanischen Pfefferminzfeldern vorkommendes Unkraut, das in seiner Heimat die Namen „Fleabane", „Horseweed" oder „Butterweed" führt. Das frische Kraut gibt bei der Destillation 0,33[1]) bis 0,66[2]), trocknes nur 0,26 %[2]) Öl, das in den Vereinigten Staaten eine beschränkte medizinische Anwendung findet.

Eigenschaften. Erigeronöl ist im frischen Zustand farblos oder hellgelb und dünnflüssig und hat einen eigentümlichen, aromatischen, schwach an Kümmel erinnernden Geruch und einen etwas stechenden Geschmack. An der Luft verharzt es schnell und wird dabei dickflüssiger und dunkler. Zuweilen scheiden sich aus dem Öl Kristalle ab[2]). $d_{15°}$ 0,8565 bis 0,868[1]); $\alpha_D + 52$[1]) bis $+83°$[2]); S. Z. 0; E. Z. 39 bis 108; E. Z. nach Actlg. 67 bis 108. Manchmal löst sich das Öl im gleichen Vol. 90%igen Alkohols, oft bleibt die Lösung auch nach Zusatz von mehreren Volumen trübe.

Massenhaftes Vorkommen von *Erigeron canadensis* in der Gegend von Miltitz veranlaßte Schimmel & Co.[3]), einmal eine Probedestillation von diesem allbekannten Unkraut auszuführen.

Blütenarmes Kraut mit Wurzeln lieferte 0,264 % Öl von folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8720, $\alpha_D + 53° 56'$, $n_{D20°}$ 1,49922, S. Z. 0,3, E. Z. etwa 63,5 (Farbenumschlag bei der Titration undeutlich), E. Z. nach Actlg. 70,3, löslich in 5,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Blütenreiches Kraut ohne Wurzeln gab etwa dieselbe Ausbeute (0,26 %). Das Öl war etwas schwerer als das andre und neigte anscheinend stark zur Verharzung: $d_{15°}$ 0,8836, $\alpha_D + 50° 4'$, $n_{D20°}$ 1,50624, S. Z. 0,3, E. Z. etwa 70,9 (siehe oben), E. Z. nach Actlg. etwa 81,9, löslich in 4 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung.

Beide Öle waren bräunlichgelb und rochen schwach aromatisch, in der Verdünnung neroliartig. Ein Anklang an Kümmel, der bei früheren Ölen beobachtet wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Aus dem in Saratow gesammelten Kraut gewannen L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,4 % Öl mit den Konstanten: d 0,8685, $\alpha_D + 80,55°$, $n_{D20°}$ 1,4790, S. Z. 2,79, E. Z. 39,09, E. Z. nach Actlg. 68,18.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 73.

[2]) F. Rabak, Pharm. Review **23** (1905), 81; **24** (1906), 326.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 20.

[4]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands 5 (1928), 157.

Zusammensetzung. Das Erigeronöl siedet fast vollständig bei 175°[1]) und besteht zum allergrößten Teil aus d-Limonen. Durch Einleiten von Salzsäure wurde ein Dichlorhydrat[2]) vom Smp. 47 bis 48°[3]), mit Brom ein Tetrabromid vom Smp. 104 bis 105°[4]) erhalten. Zur weiteren Kennzeichnung des Limonens stellte F. W. Meissner[5]) die Nitrosochloride und aus dem α-Nitrosochlorid die Benzylaminverbindung vom Smp. 90 bis 92° dar.

Aus der von 205 bis 210° siedenden Fraktion erhielt Hunkel[6]) ebenfalls ein Nitrosochlorid, dessen Piperidid bei 159 bis 160° schmolz und demnach als Terpineolnitrolpiperidid anzusehen ist. Der zweite Bestandteil des Erigeronöls ist also dl-Terpineol.

1235. Öl von Aster indicus.

Aus der blühenden *Aster indicus* L., einer in Japan „*Yomena*" genannten Composite, gewann So Uchida[7]) durch Wasserdampfdestillation 0,123 % eines hellgelben, angenehm riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{4°}^{4°}$ 0,8790, $[\alpha]_{D12°}$ — 14,50°, $n_{D8°}$ 1,4917, S. Z. 0,98, E. Z. 19,3, E. Z. nach Actlg. 69,79. Das Öl enthielt folgende Bestandteile: 0,1 % Caprylsäure und einer Sesquiterpencarbonsäure $C_{15}H_{23}\cdot COOH$, 0,1 % Phenole, 25 % Dipenten, 5 % eines nach Myrtenol riechenden primären Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 224 bis 226° [760 mm]; $d_{4°}^{20°}$ 0,9317; $n_{D21°}$ 1,4872), 7 % Bornylacetat und Bornylformiat (im Verhältnis 7:1), 50 % eines bicyclischen Sesquiterpens $C_{15}H_{24}/_{2}$ (Sdp. 224 bis 226° [760 mm]; $d_{4°}^{15°}$ 0,9053; $[\alpha]_D$ —7,25°; $n_{D15°}$ 1,4995; Mol.-Refr. 66,15) und 12 % eines tertiären bicyclischen Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{24}O/_{2}$ (Sdp. 295 bis 300° [760 mm]; $d_{4°}^{15,5°}$ 0,9406; $n_{D15,5°}$ 1,5072; Mol.-Refr. 70,25).

---

[1]) F. B. Power, Pharm. Rundsch. (New York) 5 (1887), 201.

[2]) Vigier u. Cloez, Journ. de Pharm. V. 4 (1881), 236.

[3]) F. Beilstein u. E. Wiegand, Berl. Berichte 15 (1882), 2854.

[4]) O. Wallach, Liebigs Annalen 227 (1885), 292.

[5]) Americ. Journ. Pharm. 65 (1893), 420.

[6]) E. Kremers, Pharm. Rundsch. (New York) 13 (1895), 137.

[7]) Journ. Soc. chem. Ind. of Japan, Suppl. 31 (1928), B. 214. Nach Chem. Zentralbl. 1928, II. 2296.

1236. Öl von Blumea balsamifera.

Herkunft und Gewinnung. Die in Indien einheimische, halbstrauchige Composite *Blumea balsamifera* DC. ist vom Himalaya bis nach Singapur und dem Malayischen Archipel, z. B. auf den Philippinen[1]), verbreitet. Sie wächst auch in Burma[2]), Tongkin[3]), China und auf den Inseln Hai-nan und Formosa.

Durch Destillation der Pflanze wird auf Hai-nan sowie in der chinesischen Provinz Kwang-tung der sogenannte Ngaicampher, *Ngai-fên,* in beträchtlichen Quantitäten gewonnen. Von Hoi-han auf Hai-nan sollen jährlich 15000 lbs. davon ausgeführt werden. Der rohe Ngaicampher wird in Canton raffiniert und heißt dann *Ngai-p-'ien*[4]). Im Süden Chinas erzeugt man etwa 15000 bis 18000 lbs., die im Lande selbst verbraucht werden[5]). Auch in Burma wird der Campher dargestellt[6]).

Der Ngaicampher wird in China zu rituellen Zwecken sowie medizinisch gebraucht; auch wird er den feinen Sorten Tusche zugesetzt[7]).

Das ätherische Öl ist in den Stengeln und Blättern der Pflanze enthalten. Als Ausbeuten werden angegeben von R. F. Bacon[1]), der die Einführung der Destillation auf den Philippinen befürwortet, 0,1 bis 0,4 %, von Cayla[3]) 0,25 %. Versuche, die vom Indischen Forest Department ausgeführt worden sind, sollen 1,88 % ergeben haben[8]).

Eigenschaften und Zusammensetzung. Schimmel & Co. erhielten im Jahre 1895 eine Probe des Ngaicamphers, die eine gelblichweiße, krümelig kristallinische Masse darstellte und aus fast reinem l-Borneol bestand[9]). Die Identität des Ngaicamphers

---

1) R. F. Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A. 127; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 180.

2) V. Cayla, Journ. d'Agriculture tropicale **9** (1909), 251.

3) Ebenda **8** (1908), 30; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 154.

4) E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. **21** (1891), 1150.

5) Journ. d'Agriculture tropicale **13** (1913), 317.

6) Buchners Neues Repert f. d. Pharm. **23** (1874), 321; Hanbury, Science Papers, 1876, S. 394.

7) Flückiger, Pharmacognosie. III. Aufl. Berlin 1891, S. 158; Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. London 1879, S. 518.

8) Perfum. Record **3** (1912), 341.

9) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 74.

mit dem linksdrehenden Borneol war schon früher von S. Plowman[1]) und von F. A. Flückiger[2]) erkannt worden.

In Buitenzorg[3]) wurde aus den Blättern von *Blumea balsamifera* ein Öl erhalten, dessen spezifisches Gewicht 0,944 bei 28° betrug.

Vor einer Reihe von Jahren kamen Schimmel & Co. in den Besitz eines dunkelbraunen Ngaicampheröls von borneolartigem, charakteristischem Geruch, das wahrscheinlich schon von der Hauptmenge des Borneols durch Wasserdampfdestillation befreit worden war.

Dieses Öl, das von R. Jonas[4]) untersucht worden ist, hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,950, α_D — 12° 30′, $n_{D20°}$ 1,48151, S. Z. 23,35, E. Z. 1, E. Z. nach Actlg. 198 (entspr. 63,95 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck ergab als erste Fraktion eine kleine Menge eines Öls vom Sdp. 38° (40 mm) bis 80° (30 mm). Darin, wie auch in der folgenden Fraktion, konnte Cineol durch die Jodoldoppelverbindung vom Smp. 111,5° nachgewiesen werden. Die nächstfolgende Fraktion (α_D + 4° 10′), die zwischen 80° (30 mm) und 75° (12 mm) destillierte, gab ein Nitrosochlorid vom Smp. 103,5°. Mit Rücksicht auf den Siedepunkt dieser Fraktion ist es wahrscheinlich, daß hier das Nitrosochlorid des Limonens vorlag. Da die weitere Fortsetzung der Vakuumdestillation durch reichliche Ausscheidung von festen Kristallen (Borneol) erschwert wurde, war eine Entfernung dieser Substanz durch Ausfrieren erforderlich. Zuerst wurden dem Öl aber mit Sodalösung Spuren zweier fester Säuren, wahrscheinlich Palmitinsäure und Myristinsäure, darauf mit 5 %iger Natronlauge ein Phenol entzogen. Die sich bei starkem Abkühlen aus dem phenol- und säurefreien Öl abscheidenden Kristalle stellten ein Gemisch von l-Borneol und l-Campher dar. Zur Isolierung des Borneols wurde ein Teil davon im Autoklaven mit Phthalsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, die gebildete Phthalestersäure in verdünnter Sodalösung aufgenommen und die alkalische Lösung

---

[1]) Pharmaceutical Journ. III. 4 (1874), 710. — Neues Repert. f. d. Pharm. **23** (1874), 325.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. 4 (1874), 829.

[3]) Verslag Plantentuin Buitenzorg **1895**, 38.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 149.

nach Ausschütteln mit Äther unter Zusatz von Natronlauge im Dampfstrom destilliert. Das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Borneol erstarrte in der Vorlage zu blättrigen Kristallen vom Smp. 203°. Der Destillationsrückstand der Ätherlösung gab bei der Behandlung mit Hydroxylamin Campheroxim vom Smp. 118 bis 119°. Das von Borneol und Campher befreite Öl war in der Hauptsache ein Gemisch von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen, das nach der Destillation im Dampfstrom bei etwa 280° siedete.

Das durch Ausschütteln des Öls mit Natronlauge erhaltene Phenol schmolz bei 82 bis 83°, gab bei der Elementaranalyse auf die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ stimmende Werte und bestand, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus dem zuerst von P. Friedländer und L. C. Schnell[1]) aus dem Phloroglucintrimethyläther dargestellten, später von S. von Kostanecki und J. Tambor[2]) genauer studierten Phloracetophenondimethyläther. Dieser Verbindung kommt, wie aus seiner Gewinnungsweise hervorgeht, die nebenstehende Konstitution zu.

CH
$H_3C \cdot O \cdot C$ C·OH
HC C·CO·CH_3
C·O·CH_3

Dargestellt wurden von Abkömmlingen dieses Phenols das Acetylderivat (Smp. 106 bis 107°), ein Bromid $C_{10}H_{11}O_4Br$ (Smp. 187°), das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd, das 2-Oxy-4,6-dimethoxychalkon (Smp. 91 bis 92°) und dessen Acetylderivat (Smp. 130°).

Der aus dem Phloracetophenondimethyläther erhaltene Trimethyläther (Smp. 103°) ließ sich mit 3,3 %iger Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur zu einer Ketosäure $C_{11}H_{12}O_6$ oxydieren, die unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd bei 155,5° schmolz. Der Schmelzpunkt des Oxims lag bei 88,5 bis 93°.

In einem von R. S. Pearson in Dehra Dun in Indien erhaltenen Ngaicampher, der aus lufttrockenen Blättern destilliert war, fanden Schimmel & Co.[3]) etwa 75 % l-Campher und 25 % l-Borneol neben ganz verschwindend kleinen Mengen eines gelblichen Öls. Das Rohprodukt hatte die spezifische

[1]) Berl. Berichte **30** (1897), 2152.
[2]) Ebenda **32** (1899), 2262.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 149.

Drehung $[\alpha]_D - 46,26°$ in 54,18 %iger Lösung in Xylol und den Smp. 175°. Dieselbe Xylollösung gab nach der Acetylierung eine Verseifungszahl von 46,4, entsprechend 13,2 % Borneol. Daraus berechnen sich 24,4 % Borneol im Ngaicampher selbst. Die Trennung der beiden Bestandteile geschah auf die gebräuchliche Art durch Überführung des Borneols in die Phthalestersäure und Abtreiben des Camphers durch Wasserdampf.

Worauf der Umstand zurückzuführen ist, daß der Ngaicampher manchmal nur aus l-Borneol, manchmal aber aus einem Gemisch von l-Borneol mit l-Campher besteht, ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht ist das zur Gewinnung benutzte Pflanzenmaterial schuld daran, wobei zu berücksichtigen ist, daß auch *Blumea lacera* DC. (siehe dieses Öl) einen ähnlichen Campher liefert.

Ein aus der von den Einheimischen *„Dai-bi"* genannten *Blumea balsamifera* in der Gegend von Langson (Tongkin) gewonnenes Destillat erwies sich nach A. Chiris[1]) als fast reiner d-Campher mit einer geringen Menge (1,54 %) Borneol. Der nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes gewonnene Campher hatte die Konstanten: Smp. 175 bis 176° (korr.), $[\alpha]_{D21°} + 46° 56'$ (in Xylollösung), Oxim, Smp. 118°. Das Rohprodukt gab mit Phthalsäureanhydrid eine kleine Menge eines bei 162° schmelzenden sauren Phthalats, das beim Erhitzen mit wäßriger Kalilauge einen Geruch nach Borneol entwickelte.

Da d-Campher bisher nicht als Bestandteil des Blumea-Destillats ermittelt worden ist, so ist anzunehmen, daß hier eine kräftige Verfälschung mit gewöhnlichem Campher stattgefunden hat.

1237. Öl von Blumea lacera.

Blumea lacera DC., eine perennierende, in Indien verbreitete Pflanze, besitzt einen starken, campherartigen Geruch und wird deshalb von den Eingeborenen als Mittel gegen Fliegen und andre Insekten angewandt.

W. Dymock[2]) erhielt bei der Destillation von 150 lbs. des frischen, blühenden Krautes etwa zwei Unzen (0,085 %) eines hellgelb gefärbten Öls vom spez. Gewicht 0,9144 bei 26,7° und dem Drehungswinkel $\alpha_D - 66°$.

[1]) Les Parfums de France **1925**, 257.
[2]) Pharmaceutical Journ. III. **14** (1884), 985.

Nach V. Cayla[1]) heißt die Pflanze in Burma „*Kadu*" und gibt bei der Destillation eine größere Menge Blumeacampher als *B. balsamifera*.

1238. Öl von Blumea Malcolmii.

Blumea Malcolmii Hook., eine in der Marathi-Sprache „*Panjrut*" genannte Composite, gedeiht im westlichen Dekan in einer Höhe von über 2000 englischen Fuß.

Das angenehm nach Campher riechende, frische Kraut gab bei der Destillation gegen 0,25 % ätherisches Öl, das von J. L. Simonsen und M. G. Rau[2]) untersucht wurde. Das Öl war hellbraun, ähnelte im Geruch dem Kümmelöl, roch aber außerdem deutlich nach Pfefferminzöl und hatte folgende Konstanten: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,9296, $[\alpha]_{D30^\circ}$ + 46,76°, n_{D30° 1,4749, S. Z. 0,11, V. Z. 22,93, V. Z. nach Actlg. 60,63.

In der Hauptsache bestand das Öl aus zwei Ketonen, d-Carvotanaceton (Δ^6-p-Menthenon-(2)) zu 82 % und dem l-Tetrahydrocarvon (p-Menthanon-(2) zu 16 %.

Da d-Carvotanaceton im Gegensatz zu dem andern Keton mit Natriumsulfitlösung reagiert und in Lösung geht, konnte es leicht von den übrigen Bestandteilen des Öls getrennt werden. Es wurde durch die Konstanten: Sdp. 227,5° (707 mm), $[\alpha]_{D30^\circ}$ + 59,55° und durch das Oxim (Smp. 77°), das Semicarbazon (Smp. 173 bis 174°), das Oxaminoxim (Smp. 95 bis 96°) und das bisher noch nicht dargestellte Phenylhydrazon (Smp. 91 bis 92°) charakterisiert. Die Oxydation des d-Carvotanacetons mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung führte zu β-Isopropylglutarsäure (Smp. 103 bis 104°; nach Howless und Thorpe Smp. 100°). Das zweite im Öl enthaltene Keton l-Tetrahydrocarvon (Sdp. 218,5 bis 219° [705 mm]; $[\alpha]_{D30^\circ}$ — 9,33°; l-Oxim, Smp. 96 bis 97°) gewannen die Autoren mit Hilfe des Semicarbazons (Smp. 194 bis 195°. Das Tetrahydrocarvon, das in seiner razemischen und auch in der optisch aktiven Form bereits von Baeyer und von Wallach synthetisch gewonnen wurde, war bis jetzt in der Natur noch nicht aufgefunden worden.

[1]) Journ. d'Agriculture tropicale **9** (1909), 252.

[2]) Journ. chem. Soc. **121** (1922), 876.

Außer diesen zwei Ketonen waren in dem Öl Spuren eines Phenols und geringe Mengen von Sesquiterpenverbindungen und fetten Säuren (Butter- oder Isobuttersäure und n-Oktylsäure) enthalten.

1239. Öl von Pluchea foetida.

Das frische Kraut der im südlichen Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika heimischen Composite *Pluchea foetida* DC. (*P. camphorata* DC.) liefert nach F. Rabak[1]) 0,025 % blaßgoldgelbes ätherisches Öl. d 0,9329; α_D — 10,8°; n_{D23° 1,4845; S. Z. 4,1; E. Z. 44; E. Z. nach Actlg. 104. Es löst sich im gleichen Volumen 80 %igen Alkohols; auf Zusatz von 5 Vol. und mehr trübt sich die Lösung. Von Bestandteilen wurde Cineol (Smp. der Jodolverbindung 113°) nachgewiesen.

1240. Sphaeranthusöl.

Die in Indien vielfach in der Medizin verwendete, rosenartig riechende Composite *Sphaeranthus indicus* L. gibt nach W. Dymock[2]) bei der Destillation ein tief dunkelrotes, dickes, in Wasser ziemlich lösliches ätherisches Öl. Aus 150 lbs. frischen Krautes wurde etwa ½ Unze (0,022 %) Öl erhalten.

1241. Öl von Helichrysum stoechas.

Das Öl aus der blühenden Pflanze von *Helichrysum stoechas* DC. wird in Spanien als Mittel gegen Blasen- und Nierenleiden benutzt. Es riecht wie geringe Coniferen-Destillate und siedet zu etwa ¾ zwischen 155 und 170° und zu ¼ zwischen 170 und 260°. d_{15° 0,873. Der Hauptbestandteil ist wahrscheinlich α-Pinen[3]).

1242. Öl von Helichrysum arenarium.

Aus den Blüten von *Helichrysum arenarium* DC. (*Gnaphalium arenarium* L.) erhielt H. Haensel[4]) 0,04 % eines schmutzig grünen, betäubend, stark aromatischen, beim Verdunsten deutlich nach Sellerie riechenden Öls. d_{20° 0,921; S. Z. 14,45; V. Z. 9. Bei 20° scheidet es einen festen Körper ab. Es enthält ein bei

[1]) Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 485.
[2]) Pharmaceutical Journ. III. 14 (1884), 985.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 54.
[4]) Chem. Zentralbl. 1910, II. 1538.

48 bis 50° schmelzendes, in Alkohol unlösliches Stearopten, eine von 34 bis 36° schmelzende Säure und geringe Mengen eines Phenols, vermutlich p-Kresol.

1243. Öl von Helichrysum saxatile.

Helichrysum saxatile Moris enthält nach L. Francesconi und R. Sernagiotto[1]) ein Öl von eigentümlich stechendem, aber ziemlich angenehmem, an Rosen erinnerndem Geruch. d 0,9020; α_D — 11,71°; n_D 1,4769. Aldehyde und Phenole sind abwesend. Es destilliert größtenteils bei 240° und enthält anscheinend einen zur hydroaromatischen Reihe gehörigen Körper, vielleicht ein sauerstoffhaltiges Sesquiterpenderivat.

1244. Öl von Helichrysum angustifolium.

Helichrysum angustifolium DC. (*H. italicum* G. Don) ist ein im südlichen Europa sehr verbreitetes, angenehm duftendes Kraut, das große Strecken bedeckt. Es wächst z. B. massenhaft auf dem Monte Portofino bei Genua, ferner in Ungarn und Dalmatien.

Bei der Destillation erhielten Schimmel & Co.[2]) aus trocknem Kraut 0,075 % Öl. $d_{15°}$ 0,892 bis 0,920; α_D + 4° bis — 9° 40′; $n_{D20°}$ 1,4745 bis 1,4849; S. Z. bis 15; E. Z. 39 bis 134; löslich in 3,5 bis 10 Vol. 90%igen Alkohols, zuweilen unter Paraffinabscheidung.

Ein aus Dalmatien stammendes Öl, das ebenfalls bei Schimmel & Co.[3]) zur Untersuchung kam, verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9101, α_D — 14° 10′, $n_{D20°}$ 1,49011, S. Z. 1,1, E. Z. 69,1, E. Z. nach Actlg. 91,5 = 27,0 % $C_{10}H_{18}O$, löslich in 9 Vol. und mehr 90%igen Alkohols. Es war von hellgelber Farbe und erinnerte im Geruch an Kamillen- und Birkenknospenöl.

Ein zweites dalmatinisches Destillat verhielt sich etwas anders: $d_{15°}$ 0,9022, α_D + 3° 4′, $n_{D20°}$ 1,47750, S. Z. 1,9, E. Z. 101,7, E. Z. nach Actlg. 121,3 = 36,7 % $C_{10}H_{18}O$, löslich in 3,5 Vol. und mehr 90%igen Alkohols.

[1]) Gazz. chim. ital. **44** (1914), II. 419; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 835.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 80; April **1909**, 51; Oktober **1911**, 48; April **1914**, 62.

[3]) Ebenda **1927**, 54.

Nach Heine & Co.[1]) enthält das Öl reichliche Mengen Nerol (siehe Bd. I, S. 435), teils verestert und teils frei.

Terpen- und sesquiterpenfreies Helichrysumöl[2]) ist eine gelbliche, angenehm rosenartig riechende Flüssigkeit, frei von Säuren und Paraffinen. Für den Parfümeur ist es wegen seines Gehalts an freiem und verestertem Nerol sehr wertvoll. d_{15° etwa 0,930; α_D schwach rechts; Löslichkeit bei 20° in 80%igem Alkohol 1:0,5 bis 0,8, in 70%igem Alkohol 1:5 bis 10. S. Z. 0; E. Z. 150 bis 160. Gegenüber dem natürlichen Öl ist es zweifach ausgiebiger.

1245. Öl von Helichrysum Benthami.

Zwei Muster des Öls von *Helichrysum Benthami* Viguier et Humbert, einer auf den Comoren ziemlich verbreiteten Composite, hatten nach A. Chiris[3]) folgende Eigenschaften: Farbe blaßgrün, Geruch terpen- und leicht rosenartig, d_{15° 0,8897 und 0,8880, α_D —29°10′ und —31°46′, n_{D20° 1,47544, löslich in 7 und 5 Vol. 90%igen Alkohols, S. Z. 1,12 und 0,98, E. Z. 15,4 und 8,05, E. Z. nach Actlg. 54,6, E. Z. nach Formylierung in der Kälte 65,8 und 33,95. Das Öl enthielt etwa 50% Terpene, vor allem l-α-Pinen (Semicarbazon der Pinonsäure, Smp. 202°), 20% alkoholische, nach Geraniol und Citronellol riechende Fraktionen, ferner rechtsdrehende Sesquiterpenverbindungen.

1246. Alantöl.

Oleum Helenii. — Essence de Racine d'Aunée. — Oil of Elecampane.

Herkunft und Gewinnung. Bei der Destillation der zerkleinerten Alantwurzel, der Wurzel von *Inula helenium* L., mit Wasserdämpfen erhält man 1 bis 3% einer festen, kristallinischen, von sehr wenig flüssigem Öl durchtränkten Masse, die als Alantöl bezeichnet wird. Es findet als solches kaum eine andre Verwendung als zur Darstellung von Alantolacton (Helenin von C. Gerhardt)[4]).

---

[1]) D. R. P. 209382; Chem. Zentralbl. **1909**, I. 1785.

[2]) Th. Klopfer, Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 159.

[3]) Les Parfums de France **7** (1929), 290.

[4]) Ann. de Chim. et Phys. II. **72** (1839), 163 und III. **12** (1844), 188. — Liebigs Annalen **34** (1840), 192 und **52** (1844), 389.

Eigenschaften. Normales Alantöl mit vollem Alantolactongehalt bildet eine aus farblosen Nadeln bestehende Masse, die von wenig braunem Öl durchtränkt ist und bei etwa 30 bis 45° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Der Geruch ist eigenartig und erinnert vielleicht etwas an Ladanum[1]. Die Konstanten des Öls sind noch nicht häufig und dann nicht immer unter denselben Verhältnissen, z. B. auch im überschmolzenen Zustand, bestimmt worden[2]. d_{15° 1,0320 (1); d_{30° 1,015 bis 1,038 (2); d_{40° 1,0438 (1); d_{45° 1,0355 bis 1,0405 (3); $\alpha_D + 124$ bis $+155°$ (4); n_{D20° 1,5221 bis 1,5250 (2); n_{D40° 1,5181 (1); n_{D45° 1,5140 bis 1,5167 (2); S. Z. 6 bis 10 (5); E. Z. 160 bis 202 (5); E. Z. nach Actlg. 199 bis 211 (3); löslich in 2 bis 3 Vol. 90%igen Alkohols, bei Mehrzusatz Opalescenz.

Bei Ölen, die teilweise von Alantolacton befreit waren, sind folgende Werte ermittelt worden[3]: d_{15° 1,015 bis 1,043, $\alpha_D + 91°40'$ (1 Bestimmung), n_{D20° 1,5141 bis 1,5233, S. Z. 10 bis 24, E. Z. 135 bis 168, E. Z. nach Actlg. 160 bis 182; löslich in 1 Vol. 90%igen Alkohols klar oder mit Trübung, nach Zusatz von mehr Lösungsmittel tritt Opalescenz bis Trübung ein.

Zusammensetzung. Alantöl besteht zum weitaus größten Teil aus Alantolacton, dem kleine Mengen von Alantolsäure, Alantol und einem Körper, den Kallen[4] Helenin nannte, und der von J. Sprinz[5] als Isoalantolacton bezeichnet wird, beigemengt sind. Näheres darüber siehe Bd. I, S. 657.

Die dem Alantolacton entsprechende Alantsäure oder Alantolsäure $C_{14}H_{20}<^{OH}_{COOH}$, zu deren Salzen sich das Alantolacton beim Erwärmen mit Alkalien löst, kristallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 94° unter Wasserabspaltung. In Alkohol und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 23; **1926**, 3.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen hinter den Konstanten geben die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen an.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 7.

[4]) Berl. Berichte **6** (1873), 1506. Vgl. auch Kallen, Über Alantolacton und die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Lactone. Inaug.-Dissertation. Rostock 1895. J. Bredt und W. Posth (Liebigs Annalen **285** [1895], 349) schlagen vor, den Namen Helenin fallen zu lassen, weil damit nicht weniger als drei verschiedene Körper bezeichnet werden.

[5]) Arch. der Pharm. **239** (1901), 201.

Äther ist sie leicht löslich. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich zum größten Teil; aus der heißen, wäßrigen Lösung fallen beim Erkalten feine Kriställchen aus, die aus Alantsäure bestehen, jedoch durch Lacton verunreinigt sind. Bei der leichten wechselseitigen Überführbarkeit der beiden Körper ist es erklärlich, daß im rohen Alantöl stets neben Alantolacton auch Alantsäure enthalten ist.

Alantol, ein gegen 200° siedendes Öl, kommt nur in sehr geringer Menge und, wie es scheint, nur in ganz frischer Alantwurzel vor. Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit und ist ein Isomeres des gewöhnlichen Camphers, $C_{10}H_{16}O$. Durch Destillation mit Phosphorpentasulfid entsteht daraus Cymol.

In den höchstsiedenden Anteilen des Öls ist eine blaue Verbindung enthalten.

1247. Öl von Inula viscosa.

Inula viscosa Ait. ist eine klebrig anzufühlende Pflanze, die an der ganzen Riviera verbreitet ist und mit ihrem harzig-balsamischen Geruch die Luft erfüllt. In der Volksmedizin werden die frischen Blätter gegen Schlangenbisse verwendet, und auf Euböa setzt man das frische Kraut dem Wein zu, wahrscheinlich um ihm den dort beliebten harzigen Geschmack zu erteilen. Schimmel & Co.[1]) erhielten aus dem Kraut bei der Destillation 0,062 % eines dunkelbraunen, dickflüssigen, nicht angenehm riechenden Öls, das bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Paraffin ausschied. Die aus ihm isolierten Fettsäuren waren flüssig. $d_{25°}$ 1,006; S. Z. 164,63; E. Z. 15,77.

Roure-Bertrand Fils[2]) haben aus algerischem Kraut ein hellbraun gefärbtes Öl destilliert, das gleichzeitig nach Ysop und Eucalyptusöl roch. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,9436, $\alpha - 24° 0'$, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr unter Abscheidung von Paraffin. Mit 10 Vol. 70 %igen Alkohols blieb die Lösung etwas trübe. Etwa 70 % des Öls wurden von 50 %iger Resorcinlösung aufgenommen, so daß Cineol den Hauptbestandteil des Öls zu bilden scheint.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 80.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 23.

1248. Öl von Inula graveolens.

Die in den Mittelmeerländern weit verbreitete *Inula graveolens* (L.) Desf. lieferte bei der Wasserdampfdestillation[1]) ein braunes, grünlich fluorescierendes Öl; $d_{15°}$ 0,9754; α_D — 36° 40′; $n_{D20°}$ 1,47597; S. Z. 8,45; E. Z. 161,3; E. Z. nach Actlg. 239,38; löslich in 3 bis 3,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols unter starker Paraffinabscheidung. Dem Geruch nach zu urteilen, enthielt das Öl Bornylacetat.

Durch Dampfdestillation der ganzen (frischen?) Pflanze von *Inula graveolens* (in Kalabrien *„Pulicari“* genannt), die in Kalabrien gesammelt worden war, erhielt F. La Face[2]) 0,02 % eines gelblich-grünen Öls mit folgenden Eigenschaften: d 0,965, α — 28°, n 1,4790, S. Z. 2,1, V. Z. 154,93, V. Z. nach Actlg. 263,2.

1249. Öl von Osmitopsis asteriscoides.

Die auf dem Tafelberg in Südafrika in üppiger Menge wachsende *Osmitopsis asteriscoides* (L.) Cass. (*Osmites bellidiastrum* Thbg., *Bellidiastrum osmitoides* Less.) wird, mit Weingeist infundiert, im Kaplande als Heilmittel gegen Lähmung angewendet.

Das ätherische Öl der Pflanze wurde von E. von Gorup-Besanez[3]) untersucht; es war dünnflüssig und von gelblich-grüner Farbe, von nicht angenehmem, gleichzeitig an Campher und Cajeputöl erinnerndem Geruch und hatte das spez. Gewicht 0,931 bei 16°.

Das Öl begann bei 176° zu sieden, ²/₃ gingen von 178 bis 188° und das übrige von 188 bis 208° über. Als das Thermometer auf 206° gestiegen war, zeigte sich im Retortenhalse ein geringer kristallinischer, wahrscheinlich aus Campher bestehender Beschlag.

Die von 178 bis 182° siedende Fraktion war, wie aus einer Analyse hervorging, nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt und bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus Cineol, worauf auch der cajeputähnliche Geruch sowie das spez. Gewicht hindeuten.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 83.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 64.
[3]) Liebigs Annalen 89 (1854), 214.

1250. Öl von Parthenium argentatum.

Die mexikanische, strauchartige Composite *Parthenium argentatum* Gray enthält nach P. Alexander[1]), auf trocknes Material berechnet, etwa 8 bis 10 % Kautschuksubstanz, den Guayule-Kautschuk des Handels, und etwa 0,5 % ätherisches Öl.

Zur Darstellung dieses Öls benutzte Alexander ein aus Mexiko stammendes Guayule-Holz, das wahrscheinlich erst kurz vor der Verschiffung gesammelt und getrocknet war. Es lieferte etwa 0,015 % grünlichgelbes, schwach linksdrehendes Öl ($d_{15°}$ 0,8861), das ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestand. Bei 17 mm siedeten 30 % zwischen 50 und 60°, 20,3 % zwischen 60 und 80° und 24,8 % zwischen 120 und 160°; der Rückstand betrug 5,5 %. Von Bestandteilen wurde l-α-Pinen nachgewiesen (Smp. des Nitrosochlorids 100 bis 102°; Smp. des Nitrolbenzylamins 122°), sowie ein nach Pfeffer riechender Bestandteil, der Geruchsträger des Öls: Sdp. 130 bis 140° (17 mm), $d_{15°}$ 0,9349, $[\alpha_D]_{16°} -21°24'$, $n_{D16°}$ 1,496. Es wird angenommen, daß hier ein Sesquiterpen vorliegt; es mit einem der bekannten Sesquiterpene zu identifizieren, gelang ihm nicht.

Ein andres Öl, das aus Material destilliert war, welches schon längere Zeit gelagert hatte, erwies sich als stark sauerstoffhaltig und hinterließ bei der Destillation etwa 50 % Harz.

Am Schluß seiner Arbeit sagt Alexander, daß das Öl von *Parthenium argentatum* eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem deutschen Kamillenöl zeigte. Inwieweit die Gerüche der beiden Öle ähnlich sind, ist nicht zu beurteilen, die chemische Zusammensetzung ist jedenfalls durchaus verschieden.

1251. Ambrosiaöl.

Ambrosia artemisiaefolia L. ist ein in Nordamerika ziemlich gemeines Unkraut und unter der Bezeichnung „Ragweed", „Hogweed", „Bitterweed" und „Roman Wormwood" bekannt.

Frisches, blühendes Kraut lieferte bei der Destillation 0,07 % eines tiefgrünen Öls von aromatischem, nicht unangenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,870; $\alpha_D -26°$[2]).

---

[1]) Berl. Berichte 44 (1911), 2320.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 73.

Ein Destillat aus Florida (Ausbeute 0,15 %) hatte folgende Eigenschaften[1]: $d_{15°}$ 0,876, α_D —1°, E. Z. 7,94; mit dem gleichen Volumen 90 %igen Alkohols gab das Öl eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz trübte.

1252. Öl von Echinacea angustifolia.

Das ätherische Öl der Wurzel von *Echinacea (Rudbeckia) angustifolia* DC., das von J. U. Lloyd als Nebenprodukt bei der Extraktion der Wurzel mit Alkohol in einer Ausbeute von 1,5 % aus der frischen und von 1,25 % aus der getrockneten Droge gewonnen worden war, untersuchte F. Bischoff[2]).

Die Konstanten der Öle aus der frischen und getrockneten Wurzel waren folgende: $d_{15°}$ 0,802 und 0,792, α + 0, $n_{D25°}$ 1,4490.

Aus dem Öl der frischen Wurzel wurden bei 740 mm Druck folgende Fraktionen gewonnen: 9,7 % unter 252° (unkorr.), 79,5 % zwischen 252 und 257° und 6,4 % zwischen 257 und 260°. Durch öfteres Fraktionieren erhielt man 40 % einer zwischen 258,5 und 260° siedenden Fraktion. Die Untersuchung der Hauptfraktion (Sdp. 252 bis 257°; $d_{15°}$ 0,797; Elementaranalyse; Bromaddition) ergab, daß sie fast ausschließlich aus einem nicht cyclischen Tetrahydrosesquiterpen $C_{15}H_{28}$ mit zwei doppelten Bindungen bestand. Die Dehydrierung mit Schwefel lieferte weder Cadalin noch Eudalin. Durch Oxydation der Fraktion mit Kaliumpermanganat wurden Kohlendioxyd und eine Hexylsäure (Sdp. 189°, korr.; Silbersalz)[3]) gewonnen, woraus hervorging, daß der Kohlenwasserstoff keine normale Kohlenstoffkette enthielt. Die katalytische Reduktion mittels Palladiums nach Paal lieferte ein Pentadecan $C_{15}H_{32}$ vom Schmelzpunkt + 8,2°[4]).

1253. Parakressenöl.

Aus dem ätherischen Extrakt der Parakresse, *Spilanthes oleracea* Jacq., wurde von E. Gerber[5]) durch Destillation mit Wasserdampf ein Öl (0,27 % Ausbeute) von folgenden Eigen-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 99.
[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **13** (1924) 898.
[3]) n-Hexylsäure (Capronsäure) siedet bei 205°.
[4]) n-Pentadecan schmilzt bei +10°.
[5]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 270.

schaften gewonnen: d 0,847, α_D + 1,85°. Es hat einen scharfen Geschmack und destilliert in der Hauptsache zwischen 135 und 190° (35 mm). Die Hauptfraktion vom Sdp. 145 bis 155° besteht im wesentlichen aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$, dem Spilanthen, das durch Oxydation mit Permanganat bei Wasserbadtemperatur von fremden Beimengungen gereinigt werden kann und in diesem Zustand den Sdp. 135 bis 138° (25 mm) oder 220 bis 225° (bei gewöhnlichem Druck) zeigt. d 0,845. Mit Brom, in Chloroform gelöst, entsteht ein gelbes, dickliches Öl von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}Br_2$. Eine aus der Oxydationsflüssigkeit isolierte Säure hat den Smp. 180°. Sie kristallisiert aus Wasser und gibt mit Silbernitrat und Kupfersulfat kristallinische Niederschläge. Das Bariumsalz ist amorph.

1254. Öl von Tagetes patulus.

Die Blüten von *Tagetes patulus* L., einer bei uns in Gärten vielfach gezogenen, in Mexiko einheimischen Pflanze, waren früher in Europa unter dem unzutreffenden Namen „*Flores africani*" offizinell. Bei der Destillation der frischen Blütenköpfe mit dem Hüllkelch erhielten Schimmel & Co.[1]) eine Ausbeute von 0,1 % Öl. Es besitzt eine goldgelbe Farbe und einen aromatischen, kräftigen Geruch, der etwas an Fruchtäther und olefinische Terpene erinnert. $d_{15°}$ 0,8856; α_D — 5° 35'; $n_{D20°}$ 1,49714; S. Z. 2,0; E. Z. 18,7; E. Z. nach Actlg. 74,3; löslich in etwa 6 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr mit Opalescenz.

Blütenköpfchen der gleichen Ernte wurden lufttrocken mit Wasserdampf destilliert[2]). Das hierbei gewonnene Öl betrug 0,57 % (auf frische Köpfchen berechnet 0,08 %) und war bräunlichgelb; es unterschied sich kaum von dem der frischen Blüten. $d_{15°}$ 0,8925; α_D — 9°; $n_{D20°}$ 1,49938; S. Z. 6,4; E. Z. 10,6; löslich in 9 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols mit Trübung, mischbar mit 95 %igem Alkohol.

Ähnliche Eigenschaften zeigte auch das aus den lufttrocknen Stengeln und Blättern durch Wasser- und Dampfdestillation gewonnene Öl, das in einer Ausbeute von 0,07 % (auf frisches Kraut berechnet) bzw. 0,218 % (auf getrocknetes Kraut berechnet)

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 147.

[2]) Ebenda April 1909, 85.

erhalten worden war. $d_{15°}$ 0,9034; $\alpha_D + 1° 15'$; $n_{D20°}$ 1,49938; S. Z. 14; E. Z. 12,4 (nach nochmaligem Erhitzen E. Z. 10,6); nicht klar löslich in 10 Vol. 90%igen Alkohols, mischbar mit 95%igem Alkohol. Aus den Verseifungslaugen ließ sich eine nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 62° schmelzende Fettsäure (Palmitinsäure) abscheiden.

Nach der physiologischen Untersuchung, die J. Pohl in Prag ausführte, kommt dem Öl irgendeine spezifische Wirkung nicht zu[1]).

1255. Öl von Tagetes anisatus.

Das frische Kraut von *Tagetes anisatus* Lillo, n. sp., einer in den Pampas Argentiniens in Höhen von 1000 bis 3000 m wachsenden Composite, lieferte bei der Dampfdestillation nach F. Zelada[2]) 0,7 bis 0,8% eines grünen Öls. Das Produkt ähnelte dem Anisöl und hatte folgende Konstanten: Sdp. 214 bis 218°, Erstp. —6°, $d_{15°}$ 0,9862, α —1°10′, n 1,5432, E. Z. nach Actlg. 23,4, V. Z. 3,1, Jodzahl 158,5, löslich in 5 Vol. 90%igen Alkohols.

1256. Öl von Tagetes minutus.

Tagetes minutus L., eine in Südafrika vorkommende und als Unkraut lästige Pflanze, lieferte bei der Dampfdestillation 0,5% eines ziemlich dunkelbraunen, nicht sehr angenehm riechenden ätherischen Öls. Die Konstanten des Öls waren nach einer Untersuchung im Imperial Institute[3]) in London folgende: $d_{15°}$ 0,9360, $\alpha_D + 1,7°$, $n_{D20°}$ 1,496, S. Z. 1,5, E. Z. 44,5, E. Z. nach Actlg. 116,5, löslich in 1,5 Teilen 90%igen Alkohols, bei weiterer Verdünnung Trübung. Die nochmalige Destillation des Öls lieferte 55% eines hellgelben Destillats und einen festen harzigen Rückstand. Beim Aufbewahren in geschlossener Flasche dunkelte dieses helle Öl wieder nach und hinterließ nach einem Monat bei der Destillation nochmals 20% eines harzigen Rückstandes. Demnach enthält das Öl reichliche Mengen einer leicht polymerisierbaren oder zersetzlichen Substanz.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 102.
[2]) Parfum. moderne **14** (1921), 32.
[3]) Bull. Imp. Inst. **22** (1924), 279.

Eine genaue Untersuchung[1]) ergab, daß in dem Öl Carvon, Linalool und ein olefinisches Terpen, entweder Myrcen oder Ocimen, vorhanden waren. Wahrscheinlich waren auch Linalylacetat und kleine Mengen eines stechend riechenden Phenols zugegen. Irgendwelche praktische Bedeutung dürfte dem leicht verharzenden und wenig angenehm riechenden Öl nicht zukommen.

1257. Öl von Tagetes glanduliferus.

Tagetes glanduliferus Schrank ist eine einjährige, in Südamerika einheimische Composite, die auch in den Küstengegenden von Queensland vorkommt und zur Blütezeit durch ihren starken, etwas unangenehmen Geruch auffällt.

Aus den blühenden, bei Brisbane gesammelten Pflanzen gewannen T. H. Jones und F. B. Smith[2]) durch Wasserdampfdestillation etwa 0,5 % eines hellgelben, widerlich riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15,5^\circ}$ 0,8638, $[\alpha]_D + 4^\circ$, n_{D20° 1,4820, S. Z. 2, V. Z. nach Actlg. 33[3]). Ein nur aus den Blüten isoliertes Öl hatte die Konstanten: $d_{15,5^\circ}$ 0,8743, $[\alpha]_D + 2{,}5^\circ$, n_{D20° 1,4870.

In der ersten, hauptsächlich aus Terpenen bestehenden Fraktion waren d-Limonen (3 % des Öls; Tetrabromid, Smp. 104°) und Ocimen (30 % des Öls; Reduktion zu Dimethyloctan; Überführung in Alloocimen; Reduktion zu Dihydroocimen, Tetrabromid, Smp. 88°) nachzuweisen.

Im übrigen bestand das Öl zu 5 bis 10 % aus γ,η-Dimethyl-Δ^α-octen-ε-on $C_{10}H_{18}O = CH_2 : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ und zu 50 bis 60 % aus η-Methyl-γ-methylen-Δ^α-octen-ε-on $C_{10}H_{16}O = CH_2 : CH \cdot C(: CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Das letztere, den Hauptbestandteil des Öls bildende Keton wurde von den Autoren „Tageton" genannt. Die Konstitution der beiden Ketone ergab sich aus der Elementaranlyse und ihrem Verhalten bei der Oxydation. Das über das Semicarbazon (Smp. 92,5°) gereinigte Keton $C_{10}H_{18}O$ war eine farblose, optisch schwach aktive Flüssigkeit (Sdp. 185° [760 mm]), die ein flüssiges Dibromid bildete und in Gegenwart eines Katalysators zu dem gesättigten Keton $C_{10}H_{20}O = \gamma,\eta$-Dimethyloctan-$\varepsilon$-on reduziert

---

[1]) Einzelheiten sind nicht angegeben.
[2]) Journ. chem. Soc. 127 (1925), 2530.
[3]) Die Esterzahl ist nicht angegeben; sollte sie nicht hier gemeint sein?

wurde. Die Oxydation des ungesättigten Ketons $C_{10}H_{18}O$ mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° ergab in der Hauptsache β-Isovaleryl-α-methylpropionsäure neben wenig Isovaleriansäure und Ameisensäure. Das gesättigte Keton wurde durch alkalische, wäßrige Kaliumpermanganatlösung zu α-Methylbuttersäure, Essig- und Oxalsäure, durch Chromsäure zu β-Methylvaleriansäure, α-Methylbuttersäure und Essigsäure oxydiert.

Tageton ist eine hellgelbe, eigenartig riechende, veränderliche Flüssigkeit, die leicht Sauerstoff absorbiert und sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur und schneller beim Erhitzen polymerisiert.

Durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz wurde das Keton fast quantitativ zu γ,η-Dimethyloctan-ε-on (Sdp. 187 bis 188° [760 mm]; Semicarbazon, Smp. 91,5°) reduziert. Reduktion des Tagetons mit Natrium in feuchtem Äther lieferte hauptsächlich einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ „Tagetol" neben einem beständigen Pinakol $C_{20}H_{34}O$, Sdp. 183° (4 mm), das man auch bei der elektrolytischen Reduktion von Tageton in saurer alkoholischer Lösung mit einer Platin- oder Nickelkathode erhielt. Die Oxydation des Tagetons mit alkalischer wäßriger Kaliumpermanganatlösung lieferte fast quantitativ Isovaleriansäure und ferner Oxalsäure.

Jones stellte später[1]) die Ketone $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$ synthetisch her, deren Eigenschaften und Verbindungen mit denen der natürlichen übereinstimmten. Ferner zeigte er, daß 3,7-Dimethyl-octen-1-on-(5) durch Behandlung mit 70 %iger Schwefelsäure bei 100° unter Bildung von Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Isovaleriansäure zersetzt wurde. Tageton lieferte beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geringe Mengen von Methylisobutylketon (Semicarbazon, Smp. 132°).

1258. Santolinaöl.

Herkunft. Die im südlichen Europa heimische und in Gärten häufig gezogene *Santolina chamaecyparissus* L. zeichnet sich durch einen starken, durchdringend aromatischen Geruch aus. Wegen ihrer therapeutischen, u. a. krampfstillenden und anthelmintischen Eigenschaften war sie in früherer Zeit offizinell,

---

[1]) Journ. chem. Soc. 1926, 2767.

und noch heute wird sie in ihrer Heimat als Volksheilmittel angewendet.

Schimmel & Co.[1]) erhielten bei der Verarbeitung von Kraut, das aus Turin stammte, 0,47 % Öl. Nach L. Francesconi und P. Scaraffia[2]) schwankt die Ausbeute, je nach dem Wachstumszustand der Pflanze, von 0,198 bis 1,15 %. Kurz vor der Blüte ist sie am höchsten. Auch die Zusammensetzung des Öls ist je nach den Vegetationsperioden verschieden. Mit Hilfe der Reagenzien Osmiumsäure, Eisenchloridlösung und verdünnte alkoholische Sudan-III-Lösung fanden diese Autoren, daß sich das ätherische Öl hauptsächlich in den epidermischen Geweben befindet.

Eigenschaften. Das von Schimmel & Co.[1]) hergestellte Öl war von dunkelblauer Farbe und erinnerte im Geruch etwas an Wermut oder besser an Rainfarn. $d_{15°}$ 0,9065; $n_{D20°}$ 1,50040; S. Z. 6,6; E. Z. 16,4; E. Z. nach Actlg. 74,2; die optische Drehung war wegen der dunklen Farbe nicht bestimmbar. Das Öl löste sich in 0,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung, in 80 %igem war es nicht löslich. Francesconi und Scaraffia fanden: $d_{15°}$ 0,8732, $[\alpha]_{D25°}$ — 11,74.

Durch Destillation der aus Gärten Palermos stammenden Pflanze gewannen G. Pellini und V. Morani[3]) 0,41 und 0,327 % orangegelber bzw. grünlichgelber Öle mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8868 und 0,9060, α_D — 24,64° und — 20,45°, n_D 1,4769 und 1,4807, löslich in 0,37 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,9 und 2,7, E. Z. 7,2 und 13,6, Estergehalt (als $C_{10}H_{17}OCOCH_3$) 2,54 und 4,76 %, E. Z. nach Actlg. 33,2 und 56,1, freie Alkohole als $C_{10}H_{18}O$ 7,29 und 12,08 %, Gesamtalkohole 9,27 und 15,82 %.

Aus dem aus der Kyrenaika (Barka) stammenden Kraut von *Santolina chamaecyparissus* L. gewann V. Massera[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,133 % eines grünlichen, angenehm riechenden Öls. $d_{15°}$ 0,9275; $\alpha_{D20°}$ — 5° 50′; $n_{D20°}$ 1,4632; löslich in 3 Vol. 70 %igen Alkohols bei 25°; S. Z. 5,64; E. Z. 114,4; E. Z. nach Actlg. 164,4; Gesamtalkohole 51,56 % (als $C_{10}H_{18}O$ be-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 107.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20** (1911), II. 255, 318, 383; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 344, 345.

[3]) Annali di Chim. applic. **7** (1923), 97.

[4]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 136.

rechnet). Die Reaktion auf Aldehyde mit dem Schiffschen Reagens war positiv; Phenole waren nicht nachzuweisen. Demnach verhielt sich das Öl anders als die vordem untersuchten Santolinaöle [1]).

Zusammensetzung. Die ersten Fraktionen enthalten ein Terpen (Sdp. 165 bis 170°) und wahrscheinlich einen Phenoläther. Mit Hydroxylaminchlorhydrat liefert das Öl ein Oxim und ein Hydroxylaminoxim. Das zugehörige Keton nennen Francesconi und Scaraffia Santolinenon. Es ist von Francesconi und N. Granata [2]) näher untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß es aus zwei ungesättigten Ketonen $C_{10}H_{16}O$, α- und β-Santolinenon, besteht und auch noch ein drittes, gesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, wahrscheinlich vom Typus des Camphers, enthält. Das α-Santolinenon ist optisch inaktiv, stellt aber einen Razemkörper dar. Der Beweis dafür wurde durch die Spaltung des α-Santolinenonhydroxylaminoxims (Smp. 190°) mittels d-Camphersulfosäure in die optischen Antipoden erbracht. Auch das β-Santolinenon ist inaktiv und wahrscheinlich racemisch. Das dritte Keton ist linksdrehend und gibt ein rechtsdrehendes Oxim vom Smp. 116 bis 117°.

Das d-Camphersulfonat des l-Hydroxylaminoxims des α-Santolinenons schmilzt nach Francesconi, Granata und A. Sanna [3]) bei 192 bis 196°; $[\alpha]_D$ — 20,35°. Das l-Hydroxylaminoxim des α-Santolinenons schmilzt bei 171°; $[\alpha]_D$ — 115,7°. Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf das Hydroxylaminoxim wurde nicht, wie erwartet, das Keton zurückerhalten, das Hydroxylaminoxim verhält sich vielmehr analog dem Pulegon-

[1]) Bezugnehmend auf die Veröffentlichung Masseras spricht F. Cavara (Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 [1925], 3) die Ansicht aus, daß es sich in obigem Falle um *Achillea santolina* L. handelte. Daß diese *Achillea*-Art in der Kyrenaika vorkommt, sei durch Veröffentlichungen von Cosondi, Rohlfs, von Durand und Barotte, von Petrovich, Ruhmer, Taubert und Pampanini (1924) erwiesen. So sei auch das andersartige Verhalten der von Schimmel & Co. und von Francesconi und Scaraffia untersuchten Öle zu erklären, die von *Santolina chamaecyparissus* L. stammten. Hierzu erklärt U. Brizi (Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 [1925], 3), daß er selbst die von Massera verwendete Pflanze als *Santolina chamaecyparissus* bestimmt hat, und daß Cavaras Behauptung falsch sei.

[2]) Gazz. chim. ital. **44** (1914), II. 150; Chem. Zentralbl. **1914**, II. 1439.

[3]) Gazz. chim. ital. **44** (1914), II. 354; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 788.

hydroxylaminoxim[1]). Aus den anormalen Refractionswerten und aus dem Verhalten der Hydroxylaminderivate im Vergleich mit denjenigen des Pulegons folgern die Autoren die Richtigkeit der von ihnen für das α-Santolinenon angenommenen, nebenstehenden Konstitutionsformel.

$C:CH_2$
H_2C CO
H_2C CH_2
$CH \cdot CH(CH_3)_2$

α-Santolinenon.

Beim Erhitzen des α-Santolinenonhydroxylaminoxims in alkoholischer Lösung bilden sich α-Santolinenonaminoxim (Smp. 155°) und α-Santolinenondioxim (Smp. 260°). Das Dioxim entsteht in besserer Ausbeute beim Kochen des Hydroxylaminoxims mit Alkohol und Quecksilberoxyd. Beim fortgesetzten Kochen mit verdünnter Salzsäure bildet α-Santolinenonhydroxylaminoxim eine Verbindung $C_{10}H_{16}N_2$ (ein Nitrilimin?) vom Smp. 119 bis 120° und α-Santolinenoniminoxim (Smp. 169 bis 172°). Diese Verbindung entsteht nicht immer, zuweilen wird an ihrer Stelle α-Santolinenonimin gebildet.

Francesconi und Granata[2]) haben ferner gefunden, daß das β-Santolinenon ein flüssiges Oxim und eine einfache Hydroxylaminverbindung liefert vom Smp. 63 bis 64°. Das Oxalat der Hydroxylaminverbindung schmilzt bei 161°. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd bildet die Hydroxylaminverbindung das stechend riechende Nitroso-β-santolinenon vom Smp. 60 bis 62°. Die Hydroxylaminverbindung des β-Santolinenons erhält man am besten, wenn man Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat auf eine alkoholisch-ätherische Lösung des Öls von *Santolina chamaecyparissus* einwirken läßt. Über den Bau des β-Santolinenons läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen; er wird vermutlich durch eine der beiden obenstehenden Formeln wiedergegeben. Wahrscheinlich ist also das β-Santolinenon ein Derivat des m-Cymols und das erste bekannte natürliche, ungesättigte Keton der m-Reihe.

CH_3
HC
H_2C CO
H_2C $C{=}C(CH_3)_2$
CH_2

oder

CH_3
HC
H_2C CH_2
H_2C $C{=}C(CH_3)_2$
CO

Vermutliche Formeln des β-Santolinenons.

[1]) Gazz. chim. ital. **45** (1915), I. 35, 167; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 1117, 1313.
[2]) Gazz. chim. ital. **46** (1916), II. 251; Chem. Zentralbl. **1917**, I. 13.

1259. Römisch-Kamillenöl.

Oleum Chamomillae Romanae. Oleum Anthemidis. — Essence de Camomille Romaine. — Oil of Chamomile.

Herkunft und Gewinnung. Die sogenannte römische Kamille, *Anthemis nobilis* L., kommt wildwachsend in West- und Südeuropa, in Großbritannien, Frankreich, Spanien und Portugal vor und wird in Deutschland, England und Belgien kultiviert, und zwar meist als gefüllte Form, bei der die Köpfchen aus lauter Zungenblüten bestehen. Die Vermehrung der Pflanzen geschieht gewöhnlich durch Zerteilen der Wurzeln, seltener durch Samen. Über Kulturversuche berichtet E. Senft[1]).

Das Römisch Kamillenöl wird in der Hauptsache in England, und zwar in Croydon, Mitcham, Carshalton, Sutton und Long Melford gewonnen. Die Ausbeute aus der ganzen Pflanze, die hier meist zur Destillation benutzt wird, beträgt 0,2 bis 0,35 %, Blütenköpfchen allein geben bis 1 %. Bei der Destillation von trocknen, gefüllten Blüten (*Anthemis nobilis, flore pleno* DC.), sogenannter Apothekerware, wurden in einem Fall von Schimmel & Co.[2]) sogar 1,75 % erhalten. Bei einem Versuch, der bezweckte, festzustellen, ob die gewöhnliche, ungefüllte Form mit Randblüten oder die Form ohne Randblüten (*Anthemis nobilis* var. *β-floscula* Pers.) reicher an Öl sei, erzielte dieselbe Firma aus ersterer 0,33 und aus letzterer 0,3 % Öl.

Eigenschaften. Frisch destilliertes römisches Kamillenöl hat eine hellblaue Farbe, die bei längerem Aufbewahren unter dem Einfluß von Luft und Licht allmählich in Grün bis Braungelb übergeht. Der Geruch des Öls ist stark und angenehm, der Geschmack brennend. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,918; $\alpha_D - 1°$ bis $+3°$. Die optische Drehung ist nur selten bestimmt worden, da wegen der dunkeln Farbe des Öls die gewöhnlichen Polarisationslampen nicht ausreichen. Zweckmäßig verwendet man in diesem Fall[2])

[1]) Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchsw. in Österreich, 1914, Heft 3/4. Mitteilungen des Komitees zur staatlichen Förderung der Kultur von Arzneipflanzen in Österreich Nr. 17, S. 23. — Über den Einfluß der Düngung auf den Ertrag an Droge und deren Gehalt an ätherischem Öl bei *Anthemis nobilis* L. siehe Dafert u. Brandl, Angew. Botanik 12 (1930), 212.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 41.

bei der Polarisation als Lichtquelle die von E. Beckmann[1]) konstruierte Natriumlampe, die mit Salzstaub gespeist wird, den man durch Elektrolyse von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat erzeugt. n_{D20° 1,442 bis 1,457; S. Z. 1,5 bis 14; E. Z. 210 bis 317. Zur Lösung sind 5 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols erforderlich, wobei bisweilen Trübung auftritt, oder 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr; auch hierbei trübt sich die Lösung manchmal unter Paraffinabscheidung.

Ein terpen- und sesquiterpenfreies Öl hatte nach Th. Klopfer[2]) die Eigenschaften: d_{15° 0,914, α_D schwach rechts, S. Z. 0, E. Z. 310, löslich in 7 Vol. 70 %igen und 60 Vol. 60 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des Römisch-Kamillenöls ist ohne Zweifel die Angelicasäure, die im Jahre 1848 C. Gerhardt[3]) darin entdeckte, und die dadurch zu einer für den Chemiker leicht zugänglichen Substanz geworden ist. Die übrigen Angaben von Gerhardt über das Vorkommen von Angelicaaldehyd und einem bei 175° siedenden Terpen „Chamomillen" in dem Öl erwiesen sich später als falsch.

E. Demarçay[4]) stellte fest, daß die Angelicasäure nicht frei, sondern an Butyl- und Amylalkohol gebunden ist. Er glaubte ferner, als zweite Säure Baldriansäure gefunden zu haben, was durch die späteren Untersuchungen aber nicht bestätigt wurde.

Eingehender beschäftigten sich R. Fittig und H. Kopp[5]) sowie Fittig und J. Köbig[6]) mit der Zusammensetzung des Öls. Kopp verseifte es und bestimmte dann die daraus erhaltenen Säuren, während Köbig das unverseifte Öl in einzelne Fraktionen zerlegte und untersuchte. Durch diese Arbeiten, die sich gegenseitig ergänzen, wurden eine ganze Anzahl neuer Verbindungen aufgefunden. 1. ein Ester der Isobuttersäure (von dem vermutet wurde, daß es der Isobutylester sei, was aber nicht richtig war) vom Sdp. 147 bis 148°. 2. Angelicasäurebutyl-

[1]) Berl. Berichte **45** (1912), 2523.

[2]) Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 173.

[3]) Compt. rend. **26** (1848), 225. — Ann. de Chim. et Phys. III. **24** (1848), 96. — Liebigs Annalen **67** (1848), 235. — Journ. f. prakt. Chem. **45** (1848), 321.

[4]) Compt. rend. **77** (1873), 360; **80** (1875), 1400.

[5]) Berl. Berichte **9** (1876), 1195; **10** (1877), 513.

[6]) Liebigs Annalen **195** (1879), 79, 81 u. 92.

ester. 3. Angelicasäureisoamylester. 4. Ester der Tiglinsäure (erst durch Umlagerung während der Verarbeitung entstanden; s. unten). 5. Ester eines Hexylalkohols, der bei der Oxydation eine Capronsäure lieferte. 6. In den niedrigsten, von 150 bis 160° siedenden Anteilen der von den Alkoholen getrennten Säuren schied sich ein weißes, amorphes Pulver ab, das zwar nicht im reinen Zustand isoliert werden konnte, das aber, nach seinem ganzen Verhalten zu schließen, aus Methacrylsäure $CH_2 : C\langle{}^{CH_3}_{COOH}$ bestand. Im ursprünglichen Öl ist demnach wahrscheinlich auch ein Ester dieser Säure enthalten. 7. Das Öl vom Sdp. 213,5 bis 214,5° bildete eine farblose, dicke Flüssigkeit von campherartigem Geruch, die bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt destillierbar war. Es bestand aus einem Alkohol, der nach der Analyse die Formel $C_{10}H_{16}O$ besitzt, und der den Namen Anthemol erhielt. Der Essigsäureester des Anthemols siedet von 234 bis 236°. Durch Verseifen wird der ursprüngliche Alkohol regeneriert. Chromsäure verbrennt das Anthemol vollständig, verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu p-Toluylsäure und Terephthalsäure, daneben entsteht noch eine dritte, leichter lösliche Säure, vielleicht Terebinsäure.

Weitere Untersuchungen haben diese grundlegende Arbeit ergänzt und zum Teil berichtigt.

E. E. Blaise[1]) hat zeigen können, daß die von Fittig und Kopp beobachtete Tiglinsäure keinen ursprünglichen Bestandteil des Öls ausmacht, sondern erst durch die Behandlung mit Alkali oder durch die Einwirkung der Wärme aus der Angelicasäure gebildet wird. Nach den Angaben von Blaise ergab die Verseifung von 500 g Öl bei gewöhnlicher Temperatur 190 g Rohsäure; davon waren 90 g Angelicasäure und 25 g Isobuttersäure, während beträchtliche Mengen Polymethacrylsäure als farbloses Pulver beim Destillieren der Säuren als Rückstand verblieben. Die neutralen Produkte der Verseifung bildeten 25 g Isoamylalkohol, 80 g aktiver Hexylalkohol, 33 g Anthemol und, entgegen den Beobachtungen von Köbig[2]), der glaubte, Isobutylalkohol als Bestandteil des Öls erkannt zu haben, 30 g

---

[1]) Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 327.

[2]) Liebigs Annalen 195 (1879), 79, 81 u. 92.

normaler Butylalkohol. Er wurde charakterisiert durch den Siedepunkt und sein bei 55 bis 56° schmelzendes Phenylurethan.

P. van Romburgh[1]) hat nachgewiesen, daß die erwähnte Capronsäure identisch mit Methyläthylpropionsäure ist, und daß dem Hexylalkohol, der auch synthetisch dargestellt wurde, die Formel $\frac{C_2H_5}{CH_3}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ zukommt. Der Methyläthylpropylalkohol des Römisch-Kamillenöls siedet bei 154°, hat das spez. Gewicht 0,829 und ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D + 8{,}2°$), während der synthetisch hergestellte Alkohol inaktiv ist. Die Menge des im Öl enthaltenen Hexylalkohols beträgt etwa 4 %.

In den höchst siedenden Anteilen ist ein blauer Bestandteil, das Coerulein oder Azulen (vgl. Bd. I, S. 411), enthalten.

Es verdient erwähnt zu werden, daß L. Naudin[2]) aus römischen Kamillenblüten durch Extraktion mit Petroläther ein bei 63 bis 64° schmelzendes Paraffin $C_{18}H_{36}$ (?), „Anthemen", isoliert hat. Nach T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein[3]) schmilzt der Körper bei 64° und hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{62}$. Da in den aus Blüten dargestellten Ölen, wie Rosenöl, Neroliöl, Kamillenöl, Arnicaöl und andern, meistens Paraffine in größeren oder geringeren Mengen vorkommen, so wird, worauf auch das Verhalten des Öls gegen Alkohol hinweist (s. unter Eigenschaften), auch das Anthemen einen Bestandteil des Römisch-Kamillenöls ausmachen und sich bei geeigneter Behandlung isolieren lassen.

1260. Öl von Anthemis cotula.

Durch Destillation der frischen Blüten von *Anthemis cotula* L. und Ausäthern des Destillationswassers erhielt G. E. Hurd[4]) 0,013 % Öl. Die ganze, frische Pflanze gab auf diese Weise 0,01 % eines rötlichen, sauer reagierenden Öls von bitterem Geschmack und dem spez. Gewicht 0,858 bei 26°. Beim Abkühlen schied sich eine kristallinische Säure ab, die nach ihrer Reinigung

---

[1]) Recueil trav. chim. des P.-B. 5 (1886), 219 und 6 (1887), 150; Berl. Berichte **20** (1887), 375 u. 468. Referate.

[2]) Bull. Soc. chim. II. **41** (1884), 483; Jahresber. d. Chem. 1884, 526.

[3]) Ebenda IV. **7** (1910), 940.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **57** (1885), 376.

bei 58° schmolz. Dieselbe Säure wurde beim Verseifen des Öls erhalten. Das verseifte Öl siedete von 185 bis 290° und hinterließ einen Rückstand von 20 %.

1261. Öl von Anthemis arvensis.

Aus dem blühenden, in Holland (Hilversum) gesammelten Kraute von *Anthemis arvensis* L. wurde nach A. Reclaire[1]) in geringer Ausbeute ein ätherisches Öl ($n_{D20°}$ 1,4851) gewonnen, das im Geruch an Römisch-Kamillenöl erinnerte.

1262. Öl von Eriocephalus umbellatus.

Aus den grünen Blättern von *Eriocephalus umbellatus* DC. (Auct.), einer in Südwestafrika wachsenden Composite, gewann J. P. J. du Plessis[2]) etwas weniger als 0,2 % eines gelben, stark, aber nicht unangenehm nach Terpenen riechenden und brennend schmeckenden ätherischen Öls. Am Licht wurde es allmählich schwarz. Das frisch destillierte Öl hatte die Konstanten d 0,954 und n 1,503.

1263. Schafgarbenöl.

Herkunft. Die frischen Blüten der gemeinen Schafgarbe, *Achillea millefolium* L., geben bei der Destillation 0,07 bis 0,25 % ätherisches Öl, trockne oder halbtrockne 0,24 bis 0,5 %.

Eigenschaften. Das Öl, das bisweilen in der Kälte halbfest wird, hat eine tief dunkelblaue Farbe und einen kräftigen, aromatischen, campherartigen Geruch. Das spez. Gewicht der in Deutschland destillierten Öle liegt zwischen 0,900 und 0,936 bei 15°. A. Sievers[3]) beobachtete an eigenen, in Nordamerika gewonnenen Destillaten 0,8687 bis 0,8935, A. B. Aubert[4]) hingegen für $d_{22°}$ 0,9217. R. E. Kremers[5]) und E. R. Miller[6]), die die Eigenschaften des Hauptöls und des Wasseröls getrennt bestimmten, fanden für jenes $d_{17°}$ 0,913 bis 0,915 und für dieses $d_{25°}$ 0,939 bis 0,959. Die Menge des Wasseröls betrug 21 % von der des

[1]) Perfum. Record 14 (1923), 1196.

[2]) The South African Journ. of Science 20 (1923), 256. Nach Rev. internat. de Renseignements agricoles 2 (1924), 130.

[3]) Pharm. Review 25 (1907), 215.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. 24 (1902), 778.

[5]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 10 (1921), 252.

[6]) Bull. of the University of Wisconsin Nr. 785.

Hauptöls[1]). Die optische Drehung ist wegen der dunklen Farbe des Öls nur einmal[2]) in einer Lösung in absolutem Alkohol (1:200) im 50 mm-Rohr beobachtet worden, und dabei wurde —1,65° festgestellt. Der an einem Öl bestimmte Brechungsindex betrug 1,48645 (20°); S. Z. 1 bis 16; E. Z. 10 bis 27; V. Z. bei amerikanischen Ölen[3]) 29,3 und 37,3; E. Z. nach Actlg. 66 bis 79; löslich in 0,2 bis 1 Vol. 90%igen Alkohols, manchmal auch in jedem Volumen, bisweilen unter Paraffinabscheidung.

Aus dem blühenden Kraut der kultivierten Pflanze (aus Wisconsin) gewann R. E. Kremers[4]) 0,1715% Öl mit folgenden Konstanten: $d_{25°}$ 0,8980, E. Z. 22,0, E. Z. nach Actlg. 70,9, Estergehalt 7,8%, Gesamtalkoholgehalt ($C_{10}H_{20}O$) 20,9%. Das Produkt, das eine höhere Dichte hatte und mehr Borneol enthielt als die früher untersuchten Öle von wildwachsenden Pflanzen, schien im übrigen ähnlich wie diese Öle zusammengesetzt zu sein.

Zusammensetzung. Von den Bestandteilen des Öls, das zuerst von L. F. Bley[5]) dargestellt wurde, ist von Schimmel & Co.[6]) Cineol nachgewiesen.

Eine Reihe von Verbindungen sind von E. R. Miller[7]) in dem Öl festgestellt worden, und zwar: d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 102 bis 103°; Nitrolpiperidin, Smp. 119°), l-Limonen? (Geruch und Dichte entsprechender Fraktionen, das Nitrosylchlorid wurde nicht erhalten), l-Borneol (Smp. 202 bis 203°; Acetat, Smp. 29°; Phenylurethan, Smp. 139°), Bornylacetat und andre Ester des Borneols, l-Campher (Oxim, Smp. 118°; Semicarbazon, Smp. 235 bis 236°), Cineol (Resorcinverbindung; Jodolderivat, Smp. 106 bis 107°, statt 111 bis 112°), Salicylsäure (Farbreaktion mit Eisenchloridlösung), Aldehyde (wahrscheinlich zwei; Schiffs Reagens), Ameisen-, Essig-, Butter-(?), Isovaleriansäure (Analysen der Silbersalze), eine nicht flüchtige Säure oder ein Lacton und ein blauer Bestandteil mit hohem Siedepunkt.

---

[1]) Bei der gewerblichen Gewinnung des Schafgarbenöls wird, wie bei allen andern Ölen, das direkt erhaltene mit dem durch Kohobation aus dem Wasser erhaltenen vermischt.

[2]) H. Haensel, Pharm. Ztg. **47** (1902), 74.

[3]) Pharm. Review **25** (1907), 215.

[4]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **14** (1925), 399.

[5]) Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **16** II. (1828), 96.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 55.

[7]) Bull. of the University of Wisconsin Nr. 785.

Außer diesen Verbindungen, deren Gegenwart bis auf Limonen auch von ihm bestätigt wurde, wies Kremers[1]) noch β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°) und Nopinonsemicarbazon, Smp. 188°), ferner[2]) Thujon (β-Thujaketosäure, Smp. 78 bis 79°; Semicarbazon, Smp. 191 bis 192°), Borneol, Essigsäure (Acetanilid, Smp. 113 bis 114°) und eine nicht flüchtige Säure nach.

Aus 100 g der bei 140° siedenden Fraktion gewann Kremers 35,5 g eines blauen Öls, das Azulen, Sdp. 135 bis 136° (1,1 mm), enthielt, und 59 g eines nicht blauen Öls. Das Azulen gab mit alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort das Pikrat. Das mittels Phosphorsäure von dem Azulen befreite Öl wurde unter vermindertem Druck (0,1 bis 5 mm) in 8 verschiedene Fraktionen (80 bis 180°) zerlegt. Aus den zwischen 100 bis 115° übergehenden Fraktionen erhielt der Autor durch Destillation über Natrium eine Fraktion (Sdp. 105 bis 110°; $d_{20°}$ 0,916; α — 13,75° [im 100 mm Rohr]; n 1,4990; Mol.-Refr. 65,4), die ein Nitrolbenzylamin (Smp. 172 bis 173°) und ein Hydrat (Smp. 94 bis 95°) bildete. Demnach ist die Gegenwart von Caryophyllen anzunehmen.

In den hochsiedenden Anteilen sind nach L. Ruzicka und E. A. Rudolph[3]) wahrscheinlich ein Sesquiterpen vom Cadinen-Typus und ein Gemisch größtenteils bicyclischer primärer und sekundärer Sesquiterpenalkohole enthalten.

In dem bei der Ölgewinnung abfallenden Destillationswasser konnte von Kremers Formaldehyd (durch Geruch und Schiffs Reagens), Methylalkohol (als Methylsalicylat und 3,5-Dinitrobenzoesäuremethylester), Äthylalkohol (durch die Jodoformreaktion), Aceton (durch die Nitroprussidnatriumreaktion), Furfurol (mittels Anilinacetat) und Borneol (durch den Smp. 203 bis 204°) nachgewiesen werden.

Aus den Wurzeln der Schafgarbe erhielt Bley[4]) 0,032 % eines fast farblosen Öls von unangenehmem Geschmack und eigentümlichem, schwach baldrianähnlichem Geruch. Im Destillationswasser war Essigsäure enthalten. Die Wurzel enthält Spuren von flüchtigen Schwefelverbindungen.

---

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 252.

[2]) Ebenda **14** (1925), 399.

[3]) Helvet. chim. acta **11** (1928), 258.

[4]) Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **16** I. (1828), 247.

1264. Ivaöl.

Herkunft. Das zur Fabrikation des bekannten Ivalikörs benutzte Ivakraut[1]) von *Achillea moschata* L., das in den höchsten Alpen wächst, verdankt seinen angenehmen Geruch einem ätherischen Öl, von dem bei der Destillation des trocknen, blühenden Krautes 0,3 bis 0,6 %[2]) erhalten werden.

Eigenschaften[3]). Das seltener gelbe oder grüne, meist grünblaue bis dunkelblaue Öl hat einen kräftigen, aromatischen, etwas narkotischen, schwach moschusartigen, an Valeraldehyd, Cineol und Thujon erinnernden Geruch. d_{15° 0,925 bis 0,959; α_D — 12° 30′ bis — 17°; n_{D20° 1,4730 bis 1,4763; S. Z. 5 bis 21; E. Z. 18 bis 44; E. Z. nach Actlg. 78 bis 115,4; löslich in etwa 1 Vol. 80%igen Alkohols und mehr, gewöhnlich unter Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Von Bestandteilen sind nachgewiesen worden Cineol (Jodolreaktion)[4]), ein Aldehyd (Valeraldehyd?)[5]), l-Campher (Semicarbazon, Smp. 237,5°)[5]) und Palmitinsäure[6]). Wie aus der Acetylierung hervorgeht, sind auch Alkohole zugegen.

Das durch A. von Planta-Reichenau[7]) herausfraktionierte, von 170 bis 210° siedende sogenannte „Ivaol" von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_2$ kann, wie aus dem Siedeverhalten hervorgeht, kein einheitlicher Körper gewesen sein.

1265. Edelschafgarbenöl.

Die Öle aus Blüten, Kraut und Samen von *Achillea nobilis* L. sind von L. F. Bley[8]) hergestellt worden. Trockne Blüten gaben 0,24, trocknes Kraut 0,26 und die Samen 0,19 % ätherisches Öl. Das aus Kraut gewonnene Öl hatte das spez. Gewicht 0,970.

[1]) Früher war in der französischen Pharmakopöe das Kraut von *Ajuga moschata* Schreb. als *Herba Ivae moschatae* offizinell. V. F. Kosteletzky, Allgem. med.-pharm. Flora, Prag 1833, S. 777.

[2]) Vgl. H. Haensel, Apotheker-Ztg. **15** (1900), 271.

[3]) Vgl. A. Gawalowski, Pharm. Post **1891**, 153. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 16.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 27.

[5]) Ebenda April **1912**, 74.

[6]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1620.

[7]) Liebigs Annalen **155** (1870), 148.

[8]) Arch. der Pharm. **52** (1835), 134.

Es roch kräftig, campherartig, ähnlich wie Schafgarbenöl, aber feiner und schmeckte gewürzhaft bitterlich.

Durch Destillation der auf der Krim gewachsenen Pflanze gewannen V. I. Nylow und W. W. Williams[1]) 0,28 % Öl. d 0,9387; α — 2,86°; n 1,4758; S. Z. 31,5.

Ein von P. Echtermeyer[2]) untersuchtes Öl war aus blühendem Kraut destilliert worden. $d_{15°}$ 0,9363; α_D — 10,41°; Estergehalt, berechnet auf $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$ 18,2 %; Estergehalt des acetylierten Öls 34,3 %. Nachgewiesen wurden Borneol (Smp. 203°; Urethan, Smp. 139°; Bromadditionsprodukt, Smp. 104 bis 105°), Camphen (Überführung in Isoborneol) und ein von 240 bis 245° siedender Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_n$.

Aus der Verseifungslauge des Öls schied sich auf Säurezusatz eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Phenols von an Thymian erinnerndem Geruch ab, das bei — 15° nicht fest wurde und mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung gab. An Säuren waren Ameisensäure, Essigsäure und Caprinsäure (?) nachweisbar.

1266. Öl von Achillea coronopifolia.

Aus Spanien erhielten Schimmel & Co.[3]) ein tiefblaues, dünnflüssiges Öl von *Achillea coronopifolia* Willd.; es war von angenehmem, kräftigem, an Rainfarn erinnerndem Geruch. Spez. Gewicht 0,924 bei 15°.

1267. Öl von Achillea ageratum.

Das Öl von *Achillea ageratum* L. wurde von S. de Luca[4]) aus der blühenden Pflanze hergestellt. $d_{24°}$ 0,849.

Bei der Destillation wurden zwei Fraktionen erhalten. Die erste siedete von 165 bis 170°; die zweite ging von 180 bis 182° über und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{26}H_{44}O_3$ (?) stimmende Zahlen.

[1]) Journ. d. staatl. Botan. Gartens Nikita, Jalta, Krim **10** (1929), Nr. 3, S. 80.
[2]) Arch. der Pharm. **243** (1905), 238.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 64.
[4]) Annal. de Chim. et Phys. V. **4** (1875), 132; Jahresber. d. Chem. **1875**, 849.

1268. Kamillenöl.

Oleum Chamomillae. — Essence de Camomille. — Oil of German Chamomile [1]).

Herkunft. Die gemeine Kamille, *Matricaria chamomilla* L. (*Chrysanthemum chamomilla* Bernh.), wächst durch ganz Europa, mit Ausnahme des äußersten Nordens, und ist auch in Nordamerika und in Australien eingebürgert.

Gewinnung. Zur Destillation des Kamillenöls, das zum Unterschied vom Römisch-Kamillenöl auch wohl deutsches Kamillenöl genannt wird, werden zum pharmazeutischen Gebrauch weniger geeignete, beim Trocknen unansehnlich gewordene Kamillen oder der meist aus den einzelnen Scheibenblüten bestehende Kamillengrus verwendet. Die zur Öldarstellung am besten geeigneten Kamillen kommen aus Ungarn. Die Ausbeute beträgt meist 0,2 bis 0,38 %. Wegen ihres geringen Ölgehalts destillierte man früher die Kamillen mit Citronenöl und gewann so das *Oleum Chamomillae citratum* der Apotheken.

Die Kamille blüht zweimal im Jahre. Im Herbst gesammelte ungarische Kamillen waren, wie B. Augustin [2]) mitteilt, sehr wohlriechend und unterschieden sich von der Frühjahrsware höchstens dadurch, daß die gelben Scheibenblüten meistens noch ungeöffnet im Knospenzustande waren. Ein aus frischer Herbstkamille mit 0,53 bis 0,57 % Ausbeute gewonnenes Öl entsprach in seinen Konstanten dem normalen Öl.

A. Jama [3]) hat festgestellt, daß sich bei der Kamille das ätherische Öl an zwei verschiedenen Stellen befindet, und zwar enthält der hohle Blütenboden einen Kranz kollateraler Gefäßbündel, deren Phloemteilen schizogene Sekretbehälter vorgelagert sind. Am Fruchtknoten und an der Röhre der Blüten befinden sich ölsezernierende Haare, die, aus zwei Reihen Zellen gebildet, den charakteristischen Typus der Compositendrüsen zeigen.

Jama hat beide Öle getrennt destilliert. Er erhielt aus 4 kg reiner Blüten 14 g Öl = 0,35 %, aus 1 kg reiner Blütenböden 5,1 g Öl = 0,51 %. Das Öl aus den Blüten zeigte die bekannte tiefblaue Farbe; das aus den Blütenböden gewonnene Öl war

---

[1]) Mit Oil of Chamomile bezeichnet man in England und Nordamerika auch das römische Kamillenöl von *Anthemis nobilis*.

[2]) Heil- u. Gewürzpfl. **10** (1927), 87.

[3]) Apotheker-Ztg. **24** (1909), 585.

schwach grünlich und wurde nach einigen Tagen gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur waren beide Öle dickflüssig.

H. Kaiser, K. Eggensperger und H. Bärmann[1]) untersuchten deutsche und ungarische Kamillen nach der im deutschen Arzneibuch angegebenen Methode[2]) auf ihren Gehalt an ätherischem Öl und stellten folgendes fest: Der Ölgehalt der Gesamt-

[1]) Süddeutsche Apotheker-Ztg. 1928, Nr. 37.

[2]) Die Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen wird nach der 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs von 1926 in folgender Weise ausgeführt: Wenn bei einzelnen Drogen nichts anderes angegeben ist, so werden 10 g des Drogenpulvers — unzerkleinerte Drogen sind zunächst in ein grobes Pulver zu verwandeln — in einem Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt mit 300 ccm Wasser übergossen und nach Hinzufügung einiger Tariergranaten, die mit roher Salzsäure gereinigt und mit Wasser nachgespült worden sind, unter Verwendung eines gewöhnlichen, zweimal rechtwinklig gebogenen, etwa 30 cm langen Destillationsrohrs und eines senkrecht absteigenden, kurzen Kühlers, dessen Rohr etwa 55 cm und dessen Kühlmantel etwa 22 cm lang ist, der Destillation unterworfen. Die Erhitzung des Kolbens erfolgt auf dem Drahtnetz mit Hilfe eines kräftigen Bunsenbrenners. Als Vorlage dient ein Kolben oder Scheidetrichter von etwa 300 ccm Inhalt, den man bei 150 und 200 ccm mit einer Marke versehen hat. Sobald 150 ccm Destillat übergegangen sind, wird die Flamme vorübergehend entfernt und nach dem Aufhören des Siedens der Inhalt des Kolbens ohne Lösung der Verschlüsse durch vorsichtiges Umschwenken in drehende Bewegung versetzt, bis die der Kolbenwand anhaftenden Pulverteilchen wieder in der Flüssigkeit verteilt sind. Sodann wird erneut zum Sieden erhitzt, bis nochmals 50 ccm übergegangen sind. Hierbei ist die Kühlung vorübergehend abzustellen, falls das Kühlrohr durch Abscheidung von ätherischem Öle verursachte Trübungen erkennen läßt, jedoch nur eben bis zum Verschwinden dieser Trübungen. Ein Eintauchen des Kühlrohrs in das Destillat ist zu vermeiden. Das erhaltene Destillat, etwa 200 ccm, wird im Scheidetrichter mit 60 g Natriumchlorid versetzt und die Lösung dreimal mit je 20 ccm Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen läßt man einige Minuten lang stehen und führt sie dann in ein gewogenes, weithalsiges Kölbchen von 100 ccm Inhalt über, wobei genau darauf zu achten ist, daß keine Tröpfchen der Salzlösung mit in das Kölbchen gelangen. Das Pentan wird sodann auf einem mäßig erwärmten Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Die letzten Anteile des Lösungsmittels entfernt man durch sehr vorsichtiges Einblasen von trockner Luft, setzt das Kölbchen eine halbe Stunde lang in den Exsikkator und stellt das Gewicht fest. Nach weiterem, viertelstündigem Stehenlassen im Exsikkator darf der Gewichtsverlust nur wenige Milligramm betragen, andernfalls ist das Kölbchen im Exsikkator so lange zu belassen, bis die Differenz der in viertelstündigen Zwischenräumen erfolgenden Wägungen höchstens 0,002 g beträgt.

Über die Vermeidung der bei dieser Arbeitsweise auftretenden Fehler siehe Bauer sowie Kaiser und Eggensperger. Pharm. Ztg. 73 (1928), 920, 1036.

blüten von **deutschen**, garantiert fränkischen Kamillen verschiedener Muster lag stets zwischen 0,6 und 0,67 %. Die Gesamtblüte lieferte stets ein tiefblaues Öl. Von den Einzelteilen enthielten die Röhrenblüten 0,54 % und die Zungenblüten 0,33 % blaues Öl, dagegen die Blütenböden mit Hüllkelch, Stengel- und Unkrautresten 0,83 % grünes Öl.

Der Ölgehalt der Gesamtblüten von ungarischen Kamillen betrug im allgemeinen 0,3 bis 0,35 %. Von den Einzelteilen enthielten die Röhrenblüten 0,18 %, die Zungenblüten 0,19 % blaues Öl und die Blütenböden mit Hüllkelch, Stengel- und Unkrautresten 0,55 % grünes Öl.

Demnach ist die Forderung des Arzneibuchs für einen Mindestgehalt von 0,4 % Öl für deutsche Kamillen berechtigt, für ungarische zu weitgehend. — Die Verfasser weisen darauf hin, daß es verkehrt ist, Kamillen abzusieben, wie es öfter geschieht. Hierdurch werden die an ätherischem Öl sehr ölreichen Röhrenblüten entfernt und die Kamillen ärmer an wirksamen Bestandteilen.

Eigenschaften. Kamillenöl ist eine bei mittlerer Temperatur mehr oder weniger dicke Flüssigkeit.

Die tief dunkelblaue Farbe des Öls geht unter dem Einfluß von Licht und Luft in Grün und schließlich in Braun über. Der Geruch des Öls ist kräftig und charakteristisch, der Geschmack bitter und aromatisch. d_{15° 0,917 bis 0,957 (bei einem Öl aus ganzen Kamillen 0,9586); da einzelne Öle bereits bei + 15° ziemlich dick sind und Kristalle abzuscheiden beginnen, so muß die Bestimmung der Dichte manchmal im überschmolzenen Zustand erfolgen. Die Angabe, wonach Kamillenöl bei stärkerer Abkühlung butterartig wird und bei 0° zu einer ziemlich festen Masse erstarrt ist, trifft nach Beobachtungen von Schimmel & Co. nicht zu. Von eigenen Destillaten war bei 0° auch nicht ein einziges fest oder auch nur butterartig, selbst bei 20° waren sie nur dickflüssig. S. Z. 5 bis 50; E. Z. 3 bis 39; E. Z. nach Actlg. 117[1]) bis 155; auch in 95%igem Alkohol meist nur unter mehr oder weniger starker Paraffinabscheidung löslich.

Jama hat die Konstanten der aus den Blütenteilen getrennt erhaltenen Öle bestimmt. Er fand für das Öl der Blüten: d_{15° 0,954,

---

[1]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. 1907, I. 1332.

$\alpha_D \pm 0$, n_{D21° 1,363734, V. Z. 74,4; für das Öl der Blütenböden: d_{15° 0,949, $\alpha_D \pm 0$, n_{D21° 1,363716, V. Z. 33,7.

Zusammensetzung. Über die Zusammensetzung des Kamillenöls haben erst die neueren Arbeiten einige Aufklärung gebracht; die älteren von Bornträger[1]) und G. Bizio[2]) enthalten kaum etwas Erwähnenswertes.

Die Untersuchung von J. H. Gladstone[3]) beschränkt sich hauptsächlich auf den „Coerulein" genannten, blauen Bestandteil. Die Angaben über die Eigenschaften, das Verhalten und die Zusammensetzung dieses Körpers weichen sowohl von den von S. Piesse[4]) wie von J. Kachler[5]) gemachten Beobachtungen stark ab.

Ein von Kachler selbst destilliertes Öl begann bei 105° zu sieden; bis 180° gingen bei der fraktionierten Destillation 4,5 % des Öls als schwach bläulich gefärbte Flüssigkeit von starkem Kamillengeruch über; 8,3 % siedeten von 180 bis 250°. Von 255 bis 295° destillierten 42 % über, wobei sich ein prächtig blauer Dampf entwickelte. Das oberhalb 295° aufgefangene Destillat (25 %) war sehr dickflüssig, zuletzt wurde der Dampf violett, und im Rückstand blieben etwa 20 % einer pechartigen, braunen Masse zurück. Die Destillation war von einer Zersetzung begleitet, denn sämtliche Destillate reagierten sauer. Durch Schütteln mit wäßrigem Kali wurde ihnen eine Säure entzogen, deren Silbersalz bei der Analyse auf Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, stimmende Zahlen gab. Diesen Befund bestätigten später S. Ruhemann und K. Lewy[6]), nicht aber die Angabe von H. Haensel[7]), der die Säure als Nonylsäure angesprochen hatte.

Nach nochmaligem Fraktionieren der beiden ersten, von der Säure befreiten Fraktionen gewann Kachler ein von 150 bis 165° siedendes Öl, dessen Zusammensetzung zufällig der Formel

---

[1]) Liebigs Annalen **49** (1844), 243.

[2]) Wiener akadem. Berichte **43** (1861), 2. Abtlg., 292; Jahresber. d. Chem. **1861**, 681.

[3]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 550.

[4]) Compt. rend. **57** (1863), 1016; Chem. News **8** (1863), 245, 273; Chem. Zentralbl. **1864**, 320.

[5]) Berl. Berichte **4** (1871), 36.

[6]) Ebenda **60** (1927), 2463.

[7]) Chem. Zentralbl. **1907**, I. 1332.

$C_{10}H_{16}O$ entsprach. Daß eine innerhalb 15 Grade siedende Fraktion aber keinen einheitlichen Körper darstellt, liegt auf der Hand. Die Analysen der nun folgenden Fraktionen sind, da sie sich ebenfalls auf Gemische beziehen, ohne Interesse.

Auch sind die Ansichten Kachlers über die Natur des Azulens nach den neueren Forschungen nicht aufrecht zu halten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im I. Band, S. 411 besprochen.

Mit den Sesquiterpenverbindungen des Kamillenöls haben sich Ruhemann und Lewy[1]) eingehend beschäftigt. Sie isolierten aus den niedrig siedenden Anteilen (120 bis 130° bzw. 130 bis 140° [10 mm]) des durch Behandlung mit Ferrocyanwasserstoffsäure vom Azulen befreiten Kamillenöls durch fraktionierte Vakuumdestillation 2 Sesquiterpene B und C.

Sesquiterpen B. Diese bei 124 bis 125° (10 mm) siedende Verbindung ist monocyclisch, denn sie lieferte bei der Hydrierung einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$ und bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff ein Hydrochlorid $C_{15}H_{24}$,3HCl (Smp. 45°). Das Dehydrierungsprodukt dieses Sesquiterpens war kein Naphthalinkohlenwasserstoff.

Sesquiterpen C, von 129 bis 131° (10 mm) siedend, war in nur so geringer Menge vorhanden, daß es nicht näher untersucht werden konnte. Nach seiner Molekularrefraktion scheint ein Gemenge eines monocyclischen (wahrscheinlich Sesquiterpen B) mit einem bicyclischen Sesquiterpen vorzuliegen.

Sesquiterpenalkohol. Nach Verseifung der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Ester und Entfernung des Azulens gewannen Ruhemann und Lewy eine Alkoholfraktion, die bei 170 bis 180° (10 mm) siedete. Versuche, den Alkohol für sich oder in Form eines Esters abzuscheiden, waren erfolglos. Deshalb wurde dieser Anteil mit Kaliumbisulfat behandelt, wobei ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (Sesquiterpen A; Sdp. 137 bis 139° bei 13 mm) entstand, der auf Grund der gefundenen Molekularrefraktion als ein Gemisch eines monocyclischen und bicyclischen Sesquiterpens anzusehen ist.

Schließlich wiesen Ruhemann und Lewy nach, daß Azulen in der Pflanze nicht präexistiert. Bei erschöpfender Extraktion

[1]) Berl. Berichte **60** (1927), 2463.

des aus den gelben Scheibenblüten der Kamille bestehenden Gruses im Soxhlet-Apparat mit Petroläther, Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation des verbleibenden Rückstandes mit Wasserdampf erhielt man nur Spuren eines schwach gelb gefärbten Öls. Hingegen gab die Kamille nach der Extraktion mit Petroläther bei der Behandlung mit Wasserdampf ein blau gefärbtes Öl. Die Verfasser nehmen darum an, daß Azulen aus den in der Pflanze vorhandenen Sesquiterpenen unter dem Einfluß von Fermenten gebildet wird[1].

L. Ruzicka und E. A. Rudolph[2]) erklären, daß diese Annahme nicht genügend experimentell begründet sei. Andrerseits sollte man in Erwägung ziehen, daß sowohl Azulen als auch die farblosen Sesquiterpenverbindungen in den Kamillenblüten in einer Form enthalten sind, in der sie durch Petroläther ausgezogen werden können.

Ruzicka und Rudolph fanden, daß Kamillenöl zu 10 % aus in der Hauptsache monocyclischem Sesquiterpen besteht, und daß es ein Gemisch von tertiären, vor allem bicyclischen Sesquiterpenalkoholen enthält. Sie geben, ebenso wie das Sesquiterpen, bei der Dehydrierung mit Schwefel Cadalin.

Das Erstarren des Kamillenöls bei niederer Temperatur wird durch einen Gehalt an Paraffin verursacht. Das Paraffin, das bei der Destillation als dunkel gefärbte Masse zurückbleibt, ist leicht in Äther, schwer in Alkohol löslich und hält den blauen Farbstoff hartnäckig zurück. Im reinen Zustand ist es schneeweiß, schmilzt bei 53 bis 54° und zeigt alle Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe[3]). T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein[4]) haben aus trocknen Blüten durch Extraktion mit Petroläther ein von 52 bis 54° schmelzendes Paraffin isoliert, dem sie die Formel $C_{29}H_{60}$ zuschreiben. F. B. Power und H. Browning jun.[5]) wiesen in den Kamillenblüten ein Paraffin, Triacontan, $C_{30}H_{62}$, vom Smp. 63 bis 65° nach.

Dieselben Autoren haben in einem Kamillenöl, das als Nebenprodukt aus dem alkoholischen Auszug von Kamillenblüten durch

[1]) Vgl. auch Tschirch und Hohenadel, Arch. der Pharm. **233** (1895), 259.

[2]) Helvet. chim. acta **11** (1928), 253.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 13.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 940.

[5]) Journ. chem. Soc. **105** (1914), 2280.

Destillation mit Wasserdampf gewonnen war, noch einige andre Verbindungen aufgefunden. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob diese auch in dem normalen, durch direkte Destillation erhaltenen Kamillenöl vorkommen; trotzdem mögen sie hier erwähnt werden.

Furfurol wurde durch die übliche Farbreaktion nachgewiesen. Aus dem Öl setzte sich nach einiger Zeit eine geringe Menge eines bei 110° schmelzenden Körpers ab, der beim Erhitzen Cumaringeruch entwickelte, und dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blau fluorescierte. Dieser Körper ist offenbar identisch mit Umbelliferonmethyläther (Herniarin), der im reinen Zustand bei 117 bis 118° schmilzt und bisher nur im Bruchkraut *(Herniaria hirsuta* L., *Caryophyllaceae)* und im konkreten Lavendelöl aufgefunden worden ist. Das Umbelliferon ist das Lacton der Umbellsäure, 2,4-Dioxyzimtsäure; es ist also 4-Oxycumarin. In dem Öl war ferner noch eine Fettsäure vom Smp. 61° vorhanden.

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\langle\begin{matrix} CH:CH \\ | \\ O\cdot CO \end{matrix}$$

Umbelliferonmethyläther.

Prüfung. Zur Verfälschung des Kamillenöls soll Schafgarbenöl[1]) dienen, das sich wegen seiner blauen Farbe gut dazu eignet. Größere Mengen sind aber wegen des ganz verschiedenen Geruchs ausgeschlossen, auch ist das Schafgarbenöl schon an und für sich ziemlich teuer. Häufiger scheint Cedernholzöl[2]) verwendet zu werden, das man durch Geruchsvergleichung eines verdächtigen Öls mit einem echten deutlich erkennen kann.

1269. Öl von Matricaria discoidea.

Matricaria discoidea DC., eine bei uns von Asien oder Nordamerika eingewanderte Composite, ist eine unsrer Kamille ähnliche, aber kleinere Pflanze, die besonders noch dadurch unterschieden ist, daß die Randblüten stark reduziert sind.

Schimmel & Co.[3]) erhielten bei der Destillation der ganzen Pflanze, die in allen Teilen ätherisches Öl zu enthalten scheint, 0,15 % eines dunkelbraunen, bei gewöhnlicher Temperatur mit Paraffinkristallen durchsetzten Öls, das im Geruch etwa in der

[1]) Chem.-Ztg. 8 (1884), 268 und 19 (1895), 358.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 19.
[3]) Ebenda Oktober 1911, 106.

Mitte zwischen dem gewöhnlichen und dem Römisch-Kamillenöl steht. Das spezifische Gewicht betrug bei 30° 0,9175, die Säurezahl war 18,7, die Esterzahl 77,5. Wegen seines ziemlich starken Paraffingehaltes gab das Öl selbst mit 90 %igem Alkohol keine klare Lösung. Das daraus abgeschiedene Paraffin schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 58 bis 61°.

1270. Mutterkrautöl.

Herkunft und Eigenschaften. Das Mutterkraut, *Matricaria parthenium* L. (*Pyrethrum parthenium* Sm., *Chrysanthemum parthenium* Pers.), wird in Deutschland häufig kultiviert, kommt aber auch verwildert vor und lieferte die früher offizinelle *Herba Matricariae*. Bei der Destillation gibt die frische, blühende Pflanze 0,02 bis 0,07 % eines gelben bis dunkelgrün gefärbten ätherischen Öls vom spez. Gewicht 0,908 bis 0,960, das manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur Kristalle abscheidet. Nach Chautard soll das Kraut, das eben Knospen zu tragen beginnt, mehr, aber stearoptenärmeres Öl geben als das blühende.

Zusammensetzung. Das Mutterkrautöl ist deshalb interessant, weil darin zuerst von V. Dessaignes und J. Chautard[1]) der seltene l-Campher aufgefunden wurde. Zur Gewinnung dieses Körpers fraktioniert man das Öl, stellt die um 200° siedenden Fraktionen in ein Kältegemisch und saugt den ausgeschiedenen Campher mit der Luftpumpe ab.

In der Nähe von Leipzig gebautes Mutterkraut gab 0,068 % Öl vom spez. Gewicht 0,960 bei 15°. Bei mittlerer Temperatur zeigten sich in dem Öl hexagonale Kristalle in reichlicher Menge, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 203 bis 204° schmolzen und aus l-Borneol ($[\alpha]_D$ — 36°) bestanden. Campher war in diesem Öl nicht aufzufinden[2]).

Wahrscheinlich enthielt auch das von Dessaignes und Chautard beschriebene Öl neben dem Campher noch Borneol, da durch Behandeln des flüssig gebliebenen, vom Campher durch Ausfrieren befreiten Öls mit Salpetersäure weitere Mengen Campher erhalten wurden. Man kann wohl als ziemlich sicher

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 45 (1848), 45.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 71.

annehmen, daß der nach der Salpetersäurebehandlung erhaltene Campher seine Entstehung ursprünglich anwesendem Borneol verdankt.

Von weiteren Bestandteilen enthält das Öl nach Chautard[1]) ein unter 200° siedendes Terpen, das mit Salzsäure keine feste Verbindung liefert, und einen flüssigen, über 200° siedenden, rechtsdrehenden Körper von höherem Sauerstoffgehalt als der Campher. Schimmel & Co. ermittelten in dem oben erwähnten Öl die Verseifungszahl 131, woraus hervorgeht, daß das Öl ziemlich viel Ester enthält.

1271. Rainfarnöl.

Oleum Tanaceti. — Essence de Tanaisie. — Oil of Tansy.

Herkunft. Der über die meisten Länder Europas verbreitete und in den atlantischen Staaten Nordamerikas verwilderte, auch in Gärten angepflanzte Rainfarn, *Tanacetum vulgare* L. (*Chrysanthemum tanacetum* Karsch), gehört zu den stark aromatischen Compositen, deren besonders in den Blüten enthaltenes ätherisches Öl schon seit dem Mittelalter als Anthelminticum gebraucht worden ist.

In Nordamerika wird das Kraut in den Staaten Michigan (St. Joseph County) und Indiana angebaut. Im Jahre 1910 waren dort 182 Acker (acres), 1911 145 Acker, 1912 131 Acker unter Kultur. 1910 wurden dort etwa 1600 lbs. Öl gewonnen[2]).

Gewinnung. Frisches, blühendes Rainfarnkraut gibt bei der Destillation 0,1 bis 0,2, trockenes 0,2 bis 0,3 % Ausbeute[3]). Das Öl des Handels kommt größtenteils aus Nordamerika. Zu bemerken ist, daß die Öle verschiedener Herkunft sich etwas abweichend verhalten.

Eigenschaften. Rainfarnöl ist eine gelbliche Flüssigkeit, die sich unter dem Einfluß von Luft und Licht bräunt.

[1]) Journ. de Pharm. III. 44 (1863), 13; Jahresber. d. Chem. 1863, 555.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 88; Oktober **1911**, 73; Oktober **1912**, 95.

[3]) Die von O. Leppig (Berl. Berichte 15 [1882], 1088, Referate) angegebene Ölausbeute von 1,49 % aus Blumen und 0,66 % aus Kraut kann sich nicht auf das durch Destillation gewonnene Öl beziehen.

An amerikanischen Handelsölen wurden folgende Konstanten festgestellt: d_{15° 0,925 bis 0,935, α_D + 24 bis + 38°, n_{D20° 1,457 bis 1,462, S. Z. bis 1, E. Z. bis 16, einmal 42,9, E. Z. nach Actlg. 28 bis 64, löslich in 2 bis 4 Vol. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung zeigt bisweilen schwache Opalescenz bis Trübung. Aus frischem deutschem Kraut destilliertes Öl hat das spez. Gewicht 0,925 bis 0,940, das aus trocknem bis 0,955; mit 70 %igem Alkohol wurde keine klare Lösung erhalten.

Ungarische Rainfarnöle (6) wichen im Geruch und in den Konstanten vom amerikanischen Destillat ab. d_{15° 0,9213 bis 0,9309; α_D — 4° 50′ bis + 15° 34′; n_{D20° 1,45622 bis 1,47073; S. Z. 1,2 bis 4,7; E. Z. 48,5 bis 108,3; E. Z. nach Actlg. 58,8 bis 165,2; löslich in 2 bis 2,4 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols, bei 2 Ölen geringe Paraffinabscheidung.

Ein in Bodenbach (Böhmen) aus getrocknetem Kraut destilliertes Öl (Ausbeute 0,3 %) zeigte: d_{15° 0,9398, α_D + 9° 35′, n_{D20° 1,47431, löslich in 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols unter starker Paraffinabscheidung. Bei einem zweiten Öl desselben Ursprungs wurde festgestellt: d_{15° 0,9344, α_D — 3° 2′, S. Z. 1,9, E. Z. 33,6, E. Z. nach Actlg. 80,8, löslich in 11 Vol. 70 %igen Alkohols mit Trübung, die bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels verschwand.

Ein in England aus kultiviertem Rainfarn dargestelltes Öl[1]) hatte im Geruch nur geringe Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen und roch ausgesprochen campherartig, ähnlich wie Rosmarinöl; beim Verdunsten des Öls kam zuletzt ein feiner, ambraartiger Duft zum Vorschein. Der Gehalt an Campher war so groß, daß bei 0° ein Teil davon auskristallisierte. Am auffallendsten unterschied sich dieses Öl durch sein optisches Verhalten, denn es drehte den polarisierten Lichtstrahl stark nach links, α_D — 27°.

Terpen- und sesquiterpenfreies Rainfarnöl ist nach Klopfer[2]) eine gelbe, stark nach Thujon riechende Flüssigkeit. d_{15° 0,930 bis 0,935; α_D + 38° bis + 40°. Löslichkeit bei 20° in 80 %igem Alkohol 1 : 1 bis 1,2, in 70 %igem Alkohol 1 : 5 bis 7, in 60 %igem Alkohol 1 : 20 bis 25. Säurezahl 0; Esterzahl 14 bis 16. Die Ausgiebigkeit ist anderthalb- bis zweimal größer als beim natürlichen Öl.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 35.

[2]) Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 175.

Zusammensetzung. Der größte Teil des Rainfarnöls besteht aus β-Thujon oder Tanaceton, einem Keton, dem das Öl seinen charakteristischen Geruch verdankt. Es wurde im reinen Zustand zuerst von G. Bruylants[1]) isoliert, der die Verbindung für einen Aldehyd ansah und Tanacetylhydrür nannte. Daß sie ein Keton und mit dem von O. Wallach im Thujaöl aufgefundenen Thujon identisch ist, wurde durch die Untersuchung F. W. Semmlers[2]) dargetan. Wie Wallach[3]) durch Darstellung des Semicarbazons festgestellt hat, besteht das Thujon des Rainfarnöls aus der rechtsdrehenden β-Verbindung. Eigenschaften und Verbindungen des Thujons sind im I. Bd. auf S. 576 beschrieben.

Der Thujongehalt läßt sich bequem mit Hydroxylamin bestimmen. Die Ausführung ist dieselbe wie beim Pfefferminzöl, doch nimmt man nicht 2 g, sondern nur 1 g Öl in Arbeit (bei Wermutöl wegen der dunklen Farbe sogar nur 0,5 g). In die Formel (siehe bei Pfefferminzöl S. 812) tritt an Stelle des Faktors 7,7 der Faktor 7,6. Schimmel & Co. fanden bei zwei Rainfarnölen 61 und 67,7 % Thujon.

Die von 203 bis 205° siedende Fraktion hatte bei der Oxydation mit Chromsäure eine geringe Menge Campher geliefert. Bruylants glaubte, in diesem Teil des Öls den zum Thujon zugehörigen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vor sich zu haben und sah den Campher als dessen Oxydationsprodukt an. Da sich aber Campher aus Thujylalkohol nicht bilden kann, so muß er entweder aus einem andern Bestandteil entstanden oder direkt im Öl enthalten sein. Schon J. Persoz[4]) sowie H. Vohl[5]) hatten nach der Oxydation des Öls mit Chromsäure Campher gefunden. Persoz ließ die Frage offen, ob der Campher als solcher schon in dem Öle vorhanden war, oder ob er sich erst durch Oxydation gebildet hatte.

Um dies zu entscheiden, wurde von Schimmel & Co.[6]) ein Öl, dem das Thujon durch die Bisulfitbehandlung möglichst ent-

[1]) Berl. Berichte **11** (1878), 449.
[2]) Ebenda **25** (1892), 3343.
[3]) Liebigs Annalen **336** (1904), 267.
[4]) Compt. rend. **13** (1841), 436. — Liebigs Annalen **44** (1842), 313. — Journ. f. prakt. Chem. **25** (1842), 55.
[5]) Arch. der Pharm. **124** (1853), 16; Pharm. Zentralbl. **1853**, 318.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 35.

zogen war, fraktioniert. Als das Thermometer auf 205° gestiegen war, schied sich in der Vorlage eine feste, kristallinische Masse ab, die abgesaugt und aus 80 %igem Alkohol umkristallisiert wurde. Der Geruch und die sonstigen Eigenschaften deuteten auf ein Gemisch von Campher mit Borneol hin. Zur Trennung der beiden Körper wurde das Hallersche Verfahren[1]) benutzt und eine relativ große Menge Campher neben wenig Borneol erhalten. Die Identität des Camphers wurde durch die Darstellung des bei 116° schmelzenden Campheroxims bewiesen. Bei Bestimmung des Drehungsvermögens wurde festgestellt, daß hier nicht der gewöhnliche rechtsdrehende Campher, sondern der viel seltenere Links-Campher vorlag. Die Drehung des Borneols konnte wegen der zu geringen Menge nicht bestimmt werden.

Festzustellen wäre noch, ob Thujylalkohol im Rainfarnöl enthalten ist, was nach den Angaben Bruylants nicht unwahrscheinlich ist; außerdem bliebe noch zu ermitteln, ob das ebenfalls von Bruylants aus dem Öl isolierte, bei 160° siedende Terpen Pinen oder Camphen ist.

Rainfarnöl ist nach Peyraud[2]) außerordentlich giftig und bewirkt bei Tieren einen der Hundswut ähnlichen Zustand, „La rage tanacétique", auch „Simili-rage" genannt. Die Ursache hierfür dürfte in der Giftigkeit des Thujons[3]) zu suchen sein.

Nach Liebreich-Langgaard „Compendium der Arzneiverordnung" ist Rainfarnkraut ein ziemlich sicher wirkendes Wurmmittel, das in Dosen von 1,0—2,0 zwei- bis viermal täglich als Pulver, Latwerge oder Infus verordnet wird. Große Dosen erzeugen Übelkeit, Erbrechen, Diarrhöen, Collaps.

Die Wirkung dürfte auf das ätherische Öl zurückzuführen sein.

1272. Öl von Tanacetum boreale.

Halbtrocknes Kraut des in Sibirien einheimischen *Tanacetum boreale* Fisch. lieferte bei der Destillation[4]) 0,12 % Öl von gelblicher Farbe und kräftigem Thujongeruch. $d_{15°}$ 0,9218; α_D + 48°25'; trübe löslich in etwa 8 Vol. 70 %igen Alkohols unter reichlicher Paraffinabscheidung.

---

[1]) Compt. rend. **108** (1889), 1308.

[2]) Ebenda **105** (1887), 525.

[3]) Vgl. F. Jürss, Beiträge zur Wirkung des Thujons. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 139.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 101.

Das aus frischem Kraut erhaltene Destillat (Ausbeute 0,117 %)[1]) verhielt sich etwas anders. Es war etwas dickflüssiger und von grünbrauner Farbe; d_{15° 0,9603; Drehungsvermögen der dunklen Farbe wegen nicht bestimmbar; n_{D20° 1,49167; S. Z. 30,47; E. Z. 40,55; nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; löslich in 2 Vol. 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz Trübung unter Paraffinabscheidung; mit 90 %igem Alkohol mischbar, bis bei Zusatz von 0,8 Vol. und mehr Trübung durch Paraffinabscheidung eintrat.

Aus dem blühenden, frischen Kraut gewann A. Albricci[2]) in Kalabrien durch Wasserdampfdestillation 0,014 % eines olivgrünen, aromatisch riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9242, $\alpha + 38^\circ 12'$, löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, V. Z. 9,28, V. Z. nach Actlg. 82,74, carbonylhaltige Verbindungen (als Citral berechnet) 6,41 %.

1273. Balsamkrautöl.

Aus kultiviertem, frischem, blühendem Kraut von *Tanacetum balsamita* L. wurde von Schimmel & Co.[3]) bei einer Destillation 0,064 % Öl erhalten. Der Geruch war angenehm balsamisch, aber wenig charakteristisch, stark an Rainfarn erinnernd. d_{15° 0,943; $\alpha_D - 43^\circ 40'$ bis $- 53^\circ 48'$; V. Z. 21. In der Kälte schieden sich an der Oberfläche Kriställchen von paraffinähnlichem Aussehen ab. In 80 %igem Alkohol war das Öl nicht löslich; es gab jedoch mit 1 bis 2 Vol. 90 %igen Alkohols eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz trübte und weiße Flocken (Paraffin?) abschied. Bei der Destillation ging das Öl von 207 bis 283° über.

Aus der frischen Pflanze, die man versuchsweise in Reggio (Kalabrien) angebaut hatte, gewann F. La Face[4]) durch Wasserdampfdestillation 0,067 % eines hellgelben Öls mit folgenden Konstanten: d 1,9358 (0,9358?), $\alpha - 34^\circ$, S. Z. 0,9, E. Z. 21,6, E. Z. nach Actlg. 84,7, E. Z. des mit Wasserstoff behandelten und acetylierten Öls 238,1. Das Öl enthielt viel Keton und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 66.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 7 (1925), 30.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 66.
[4]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 6 (1924), 110.

bildete im Gegensatz zu Ölen andrer Herkunft beim Stehen keinen kristallinischen Bodensatz. Die zur Destillation dienenden Pflanzen waren stark vom Rost *(Puccinia balsamitae)* befallen.

1274. Kikuöl.

Das Kikuöl wird in den westlichen Teilen von Japan aus den Blättern und Blüten von *Chrysanthemum japonicum* Thbg. *(Ch. indicum* L.; *Pyrethrum indicum* Cass.; japanisch *Kiku)* in ziemlich großen Mengen — die Produktion betrug 1887 etwa 1400 kg — bereitet und dient als Volksheilmittel[1]).

Kikublätteröl ist farblos und hat einen campherartigen, etwas an Eucalyptus erinnernden Geruch. d 0,885; Siedetemperatur 165 bis 175°[2]).

G. Perrier[3]) erhielt bei der Destillation von grünen Blättern etwa 0,16 % ätherisches Öl. Es bildete eine grünliche, im Geruch an Kamille und Pfefferminze erinnernde Flüssigkeit. d_{15° 0,932; n_{D18° 1,4931. Es löste sich in 10 Teilen 90 %igen Alkohols klar auf und schied beim Abkühlen auf —15° eine amorphe, paraffinähnliche Substanz ab; bei noch stärkerer Abkühlung wurde es ganz fest. Das Öl begann bei 160° zu sieden und gab eine Verseifungszahl von 8,61. Aus der Verseifungslauge wurde durch Salzsäure ein festes Produkt vom Geruch der Angelicasäure abgeschieden.

Kikublütenöl hat einen nicht unangenehmen Geruch. Die ersten, bei 180° übergehenden Anteile riechen duftig, die weiteren Fraktionen hingegen campherartig und nicht besonders ansprechend[2]).

1275. Riono-Kikuöl.

Aus *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum, „Riono-Kiku"* (aus den Blüten?), hat S. Keimatsu[4]) in einer Ausbeute von 0,8 % ein gelbbraunes Öl dargestellt. Es enthält dl-Campher, und zwar ließen sich aus 250 g Öl durch Ausfrieren 40 g isolieren. Der Campher wurde durch das Oxim (Smp. 116 bis 117°, inaktiv), die Paracamphersäure (dl-Camphersäure) vom Smp. 202°, sowie

---

1) Bericht von Schimmel & Co. April **1888**, 46.
2) Ebenda April **1887**, 37.
3) Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 216.
4) Journ. pharm. Soc. of Japan **1909**, Nr. 326, 1.

durch das β-Bromderivat (Smp. 61°) näher charakterisiert. Das nach der Entfernung des Camphers zurückbleibende Öl, das immer noch bedeutende Mengen dieses Körpers enthielt, hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 9394, $[\alpha]_D$ — 12° 4′, S. Z. 0, E. Z. 0. Im niedrig siedenden Anteil konnte l-Camphen (Überführung in Isoborneol) nachgewiesen werden.

1276. Öl von Chrysanthemum cinerariifolium.

Bei der Destillation von 24,6 kg Dalmatiner Pyrethrumblüten (Insektenpulver) gewannen Schlagdenhauffen und Reeb[1]) 3 g eines butterartigen ätherischen Öls. Eine bedeutend größere Ausbeute, nämlich 0,39 %, erzielte H. Haensel[2]), als er die das Dalmatiner Insektenpulver liefernden Blüten von *Chrysanthemum cinerariifolium* (Trev.) Bocc. destillierte. Das erhaltene Öl war eine braune, wohlriechende Flüssigkeit, die bei 28° zu erstarren begann und bei gewöhnlicher Temperatur fest war.

P. Siedler[3]) destillierte 30 kg bester, halbgeschlossener Dalmatiner Blüten letzter Ernte und gewann unter Ausäthern des Kohobationswassers 20,212 g = 0,067 % einer salbenartigen Masse von stark aromatischem Geruch. Sie enthielt von festen Bestandteilen ein bei 54 bis 56° schmelzendes Paraffin $C_{14}H_{30}$ und eine Substanz vom Smp. 62°, wahrscheinlich Palmitinsäure. In den flüssigen Anteilen waren zugegen ein Phenol, eine wie Buttersäure riechende Säure und mehrere nicht näher gekennzeichnete Körper. Es kann als festgestellt gelten, daß in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Öl die insektentötende Substanz des Insektenpulvers nicht zu erblicken ist.

In einer Arbeit über die Isolierung und Konstitution der wirksamen Teile des dalmatinischen Insektenpulvers beschrieben H. Staudinger und L. Ruzicka auch die Gewinnung eines ätherischen Öls, das den starken Geruch des Insektenpulvers besaß, aber unwirksam war[4]). Das Öl, das zum Teil aus Chrysanthemumsäuremethylester bestand, wurde noch nicht eingehend

[1]) Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine, August 1891; Jahresb. f. Pharm. **1891**, 61. — Vgl. auch H. Thoms, ebenda.

[2]) Pharm. Ztg. **43** (1898), 760.

[3]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **25** (1915), 297.

[4]) Helvet. chim. acta **7** (1924), 177.

untersucht. Auch konnte noch nicht entschieden werden, ob dieser Ester schon im Insektenpulver — den Blüten von *Chrysanthemum cinerariifolium* Bocc. — vorlag, oder ob er sich erst nachträglich durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Pyrethrin I, einen von Staudinger so genannten, wirksamen Bestandteil des Insektenpulvers, durch Alkoholaustausch gebildet hatte.

1277. Öl von Chrysanthemum marginatum.

Mittels Dampfdestillation gewann Y. Shinosaki[1]) aus *Chrysanthemum marginatum* Miq., einer in Japan als *„Isokiku"* bekannten Composite, 0,005 % eines grünlichblauen Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9231, $[\alpha]$ — 46,58°, $n_{D20°}$ 1,5020, V. Z. 16,30, E. Z. nach Actlg. 63,09. Neben Estern und Alkoholen waren geringe Mengen Aldehyd oder Keton vorhanden, die eine kristallinische Bisulfitverbindung gaben.

1278. Esdragonöl.

Oleum Dracunculi. — Essence d'Estragon. — Oil of Estragon (Tarragon).

Herkunft. Das Esdragonöl (Estragonöl), das in der Konserven- und Kräuteressigfabrikation Verwendung findet, wird aus dem blühenden Kraut von *Artemisia dracunculus* L. destilliert. Trocknes deutsches Kraut gibt 0,25 bis 0,8 %, frisches 0,1 bis 0,45 % Ausbeute.

Eigenschaften. Esdragonöl ist eine farblose bis gelbgrüne Flüssigkeit von eigentümlichem, anisartigem Geruch und kräftig aromatischem, aber nicht süßem Geschmack. $d_{15°}$ 0,900 bis 0,945; α_D + 2 bis + 9°; $n_{D20°}$ 1,504 bis 1,516; S. Z. bis 1; E. Z. 1 bis 9; E. Z. nach Actlg. 15 bis 22; löslich in 6 bis 11 Vol. 80 %igen Alkohols, eventuell mit geringer Trübung, sowie in 0,6 bis 1,5 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr.

Von L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[2]) in Saratow gewonnene Esdragonöle hatten die Konstanten: $d_{20°}$ 0,9225 bis

[1]) Journ. chem. Ind. Tokyo **22** (1919), 455. Nach Journ. Soc. chem. Industry **38** (1919), A. 877.

[2]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands **5** (1928), 157; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 5.

0,9463, α_D + 20,4 bis + 30,55°, $n_{D20°}$ 1,4712 bis 1,49, S. Z. 0,37 bis 0,39, E. Z. 7,43 bis 13,85, E. Z. nach Actlg. 29,96 bis 42,24, löslich in 0,6 Vol. 80%igen Alkohols.

Ein von Roure-Bertrand Fils[1]) dargestelltes Öl zeigte die ziemlich abweichenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9814, α_D + 2°56', V. Z. 29,8.

Frisches Esdragonkraut, das in Abadie angebaut worden war, gab nach A. Chiris[2]) bei der Destillation eine Ausbeute von 1,4% Öl; nach 24stündigem Trocknen des Krautes betrug die Ausbeute nur 1,04%, auf das frische Kraut bezogen. Das gewonnene Öl hatte folgende Konstanten, die zum Teil von denen des deutschen Öls abweichen: $d_{15°}$ 0,9407, $\alpha_{D20°}$ + 2°44', $n_{D20°}$ 1,51572, löslich in 13,5 Vol. 75%igen Alkohols und in 6,5 Vol. 80%igen Alkohols, S. Z. 0,28, E. Z. 2,8, E. Z. nach Formylierung bei gewöhnlicher Temperatur 12,32, entsprechend 2,63% freien Alkohols. Das Öl enthielt 65% Methylchavicol, Sdp. 94 bis 95° (11 mm), $d_{15°}$ 0,9703, $n_{D20°}$ 1,52332.

Terpen- und sesquiterpenfreies (tsf.) Öl ist farblos bis schwach gelblich, von kräftigem, eigentümlichem Aroma und Geschmack, $d_{15°}$ etwa 0,975; α_D schwach links oder rechts; $n_{D20°}$ 1,520; die Löslichkeit bei 20° in 80%igem Alkohol beträgt 1:3 bis 5. Das tsf.-Öl ist bedeutend feiner im Geruch und etwa zweimal ausgiebiger als das natürliche Öl[3]).

Aufbewahrung. Das Öl muß sorgfältig von der Luft abgeschlossen, möglichst in ganz gefüllten Flaschen aufbewahrt werden, weil sonst eine Oxydation des Methylchavicols zu einem Aldehyd stattfindet, was durch Erhöhung des spezifischen Gewichts, des Brechungsindex und der Löslichkeit in 80%igem Alkohol zum Ausdruck kommt. Ein Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9168, α_D + 3°10', $n_{D20°}$ 1,50847, löslich in 1 Vol. und mehr 90%igen Alkohols, zeigte nach sechsmonatigem Stehen in einer offenen Flasche die Konstanten: $d_{15°}$ 1,0475, α_D + 3°10', $n_{D20°}$ 1,52493, löslich in 1 Vol. und mehr 80%igen Alkohols und reagierte beim Schütteln mit Bisulfitlösung.

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 43.

[2]) Les Parfums de France **1923**, 28.

[3]) Th. Klopfer, Jubiläumsbericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 172.

Zusammensetzung. Das Esdragonöl ist zuerst von Laurent[1]) untersucht worden. Er erhielt bei der Oxydation eine bei 175° schmelzende Säure, die er Dragonsäure nannte. C. Gerhardt[2]), der erkannte, daß diese Säure nichts andres als Anissäure war, erklärte, da sich das Esdragonöl gegen verschiedene Reagenzien, beispielsweise Schwefelsäure, genau wie Anisöl verhielt, beide Öle als chemisch vollständig identisch. Seit der Zeit sah man Anethol als den Hauptbestandteil des Esdragonöls an. Als im Jahre 1892 im Laboratorium von Schimmel & Co. das dem Anethol (p-Methoxypropenylphenol) isomere Methylchavicol (p-Methoxyallylphenol) zum ersten Male in einem ätherischen Öl, und zwar im Anisrindenöl, aufgefunden wurde, fiel der esdragonähnliche Geruch dieses Körpers auf. Eine infolgedessen unternommene Untersuchung zeigte, daß auch das Esdragonöl zum größten Teil aus Methylchavicol besteht, aber kein Anethol enthält[3]).

Methylchavicol (siehe Bd. I, S. 603) liefert bei energischer Oxydation ebenso wie Anethol Anissäure, bei gelinder Einwirkung von Kaliumpermanganat wird jedoch Homoanissäure erhalten. Die Behauptung von Gerhardt, daß die durch Oxydation des Esdragonöls entstehende Säure Anissäure sei, war also richtig, und nur die daran geknüpfte Schlußfolgerung, daß das Öl Anethol enthielte, war falsch.

Später wurde das Methylchavicol auch von E. Grimaux[4]) im Esdragonöl aufgefunden und als „Estragol" bezeichnet, ohne daß ein Grund vorlag, einen bereits bekannten und in diesem Öl schon nachgewiesenen Körper mit einem besondern Namen zu belegen.

Über weitere Bestandteile des Esdragonöls berichtet Daufresne[5]), der sowohl deutsche wie französische Destillate untersuchte.

Ein von 173 bis 175° (760 mm) siedender Anteil hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,812, $\alpha_D + 29°44'$, $n_{D15°}$ 1,48636, Mol.-Refr.

---

[1]) Liebigs Annalen **44** (1842), 313.

[2]) Compt. rend. **19** (1844), 489. — Liebigs Annalen **52** (1844), 401.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 17.

[4]) Compt. rend. **117** (1893), 1089.

[5]) Etude de l'essence d'estragon et de quelques dérivés de l'estragol. Thèse, Paris 1907. — Compt. rend. **145** (1907), 875. — Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 330.

48,04, was auf einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit drei Doppelbindungen hinwies, der dem Ocimen ähnlich oder mit ihm identisch ist. Durch Reduktion entstand daraus Dihydromyrcen, Sdp. 66° (12 mm), $d_{15°}$ 0,7972, $n_{D15°}$ 1,45782, Mol.-Refr. 47,19. Nach der Bertram-Walbaumschen Methode lieferte der Kohlenwasserstoff ein bei 95 bis 100° (15 mm) siedendes, nach Linalylacetat riechendes Produkt.

In der Terpenfraktion, die etwa 15 bis 20 % des Öls ausmachte, war ferner ein vielleicht mit Phellandren identischer Kohlenwasserstoff enthalten.

Weiterhin konnte Daufresne in einem etwa 10 Jahre alten, deutschen Öl p-Methoxyzimtaldehyd (Sdp. 170° bei 14 mm Druck; $d_{0°}$ 1,137; Semicarbazon, Smp. 222°; Oxim, Smp. 154°) nachweisen, und zwar in einer Menge von 4,5 %, während ein französisches Öl nur 0,5 und ein andres deutsches 0,4 % enthielt. Die Bisulfitverbindung war ziemlich schwer zerlegbar. Durch Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung entstand Anissäure (Smp. 184°), während die Oxydation mit Silberoxyd zu p-Methoxyzimtsäure (Smp. 170°) führte. Ein Vergleich mit synthetisch nach M. Scholtz und A. Wiedemann[1]) dargestelltem p-Methoxyzimtaldehyd ergab die Identität beider Verbindungen. Die noch höher siedenden Anteile des Öls zersetzten sich unter Wasserabspaltung und Verharzung. Sie waren linksdrehend und enthielten vielleicht ein Aldol[2]).

1279. Esdragonwurzelöl.

In Miltitz gesammelte Esdragonwurzeln[3]) gaben bei der Destillation mit Wasserdampf 0,21 % Öl von dunkelbrauner Farbe. Der sehr schwache Geruch erinnerte vielleicht etwas an Rettich, jedenfalls war er ganz verschieden von dem des Krautöls. $d_{15°}$ 0,9744; $n_{D20°}$ 1,56406; S. Z. 2,1; E. Z. 14,4; löslich in 5 Vol. 90 %igen Alkohols mit Trübung, die bei weiterem Verdünnen nachläßt. Die Drehung war der dunklen Farbe wegen nicht bestimmbar.

---

[1]) Berl. Berichte **36** (1903), 853.

[2]) Vgl. auch Daufresne und Flament, Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 656.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 21.

1280. Wurm- oder Zitwersamenöl.

Herkunft und Gewinnung. Der in der Volksmedizin wegen seines Gehalts an Santonin als wurmwidriges Mittel viel gebrauchte sogenannte Wurm- oder Zitwersamen, *Semen Cinae,* besteht aus den noch geschlossenen Blütenknospen von *Artemisia cina* Berg *(A. maritima* L. var. *Stechmanni).* Die Pflanze, die von Transbaikalien und der Mongolei bis an das Schwarze Meer verbreitet ist und auch an den Küsten des Mittelmeers, des atlantischen Ozeans und der Ostsee vorkommt[1]), wird im russischen Turkestan[2]) gesammelt. Den größten Santoningehalt weisen die eben erschlossenen Blüten auf; da das Erblühen sehr schnell vor sich geht, muß auch das Einsammeln, das gewöhnlich Ende August stattfindet, in zwei Wochen beendet sein.

Ein großer Teil der *Artemisia* wird jährlich, wie alle andern wildwachsenden Pflanzen, von den Bewohnern der baumlosen Steppen als Heizmaterial eingesammelt. Daß das Kraut noch nicht vollständig ausgerottet ist, verdankt es dem Umstand, daß es vieljährig ist, und daß ein Teil vor dem Einsammeln schon so weit gereift ist, daß er sich selbst aussät. Auch durch die zahlreichen, in jenen Gegenden weidenden Schafherden werden viele Pflanzen vernichtet.

Der größte Teil, und zwar $^9/_{10}$ des Wurmsamens, wird zur Fabrikation von Santonin benutzt, wobei früher das Zitwersamenöl als Abfallprodukt gewonnen wurde. Da die Santoninfabriken[3]) die Bereitung des Öls seit geraumer Zeit aufgegeben haben, ging der Preis so in die Höhe, daß sich dessen Konsum ganz bedeutend verringerte. Hierzu mag auch der Umstand beigetragen haben, daß der Hauptbestandteil des Wurmsamenöls, das Cineol oder Eucalyptol, im reinen Zustand zu einem sehr billigen Preise zu haben ist.

---

[1]) Eine von H. Gams entworfene Karte der Gesamtverbreitung von *Artemisia maritima* L. findet sich im Band VI, 2 von Hegis Illustrierter Flora von Mitteleuropa.

[2]) Westnik finanzon **1912**, Nr. 33; Pharm. Ztg. **57** (1912), 778; Chem.-Ztg. **37** (1913), 620.

[3]) Über die Santonin-Industrie in Turkestan s. Chemist and Druggist **95** (1921), 84. — Der Anbau von *Artemisia cina* ist beschrieben in Pharmaceutical Journ. **111** (1923), 631.

Die bei der Destillation des Wurmsamens erzielte Ölausbeute beträgt 2 bis 3 %.

Eigenschaften. Wurmsamenöl ist eine gelbe Flüssigkeit von dem campherähnlichen Geruch des Cineols, der durch einen unangenehmen, dem Samen eigenen Nebengeruch begleitet ist. d_{15° 0,915 bis 0,940; α_D — 1° 50′ bis — 7°; n_{D20° 1,465 bis 1,469; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Ein von B. N. Rutowski und P. P. Leonow[1]) in einer Ausbeute von 1,03 bis 1,42 % gewonnenes Zitwersamenöl hatte folgende Konstanten: $d_{4^\circ}^{25^\circ}$ 0,9211, α_D — 3,19°, n_{D25° 1,4650, S. Z. 2,8, E. Z. 12,1, E. Z. nach Actlg. 38,0, löslich in 0,5 Vol. 80 %igen und in 1,1 Vol. 70 %igen Alkohols. Cineolgehalt nach der ursprünglichen Resorcinmethode 84,25 %, nach der modifizierten Resorcinmethode 77,85 %[2]).

Zusammensetzung. Obwohl das Wurmsamenöl zu wiederholten Malen von verschiedenen Forschern untersucht worden war, hatten diese Arbeiten doch keinen befriedigenden Aufschluß über den Hauptbestandteil ergeben, da sie sich in nicht unwesentlichen Punkten widersprachen. Besonders gingen die Ansichten über die aus dem Körper $C_{10}H_{18}O$ durch Einwirkung wasserentziehender Mittel entstehenden Kohlenwasserstoffe auseinander. Während C. Völckel[3]), H. Hirzel[4]), K. Kraut und Wahlforss[5]) sowie C. Gräbe[6]) behaupteten, durch Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ erhalten zu haben, wiesen C. Faust und J. Homeyer[7]) nach, daß dieser „Cynen" genannte Kohlenwasserstoff mit Cymol, $C_{10}H_{14}$, identisch sei.

Alle diese Widersprüche wurden aufgeklärt durch zwei fast gleichzeitige Arbeiten von O. Wallach und W. Brass[8]) sowie von C. Hell und H. Stürcke[9]).

---

[1]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau, 1924, Heft 10, S. 49.

[2]) Vgl. Bd. I, S. 767.

[3]) Liebigs Annalen 38 (1841), 110; 87 (1853), 312; 89 (1854), 358.

[4]) Jahresber. d. Chem. 1854, 591 und 1855, 655.

[5]) Liebigs Annalen 128 (1864), 293.

[6]) Berl. Berichte 5 (1872), 680.

[7]) Ebenda 7 (1874), 1429.

[8]) Liebigs Annalen 225 (1884), 291.

[9]) Berl. Berichte 17 (1884), 1970.

Wallach und Brass stellten zuerst den sauerstoffhaltigen Bestandteil, aus dem die Hauptmasse des Wurmsamenöls besteht, in reinem Zustand dar, indem sie das durch Einleiten von Salzsäure erhaltene Additionsprodukt mit Wasser zersetzten. Sie wiesen nach, daß diesem Körper, dem sie den Namen „Cineol" gaben, durch Salzsäure oder Benzoylchlorid Wasser entzogen wird, und daß hierbei ein Terpen, Cynen, das später Dipenten genannt wurde, entsteht. Sie zeigten ferner, daß Dipenten unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure oder von Phosphorpentachlorid Cymol gibt. Hierdurch erklären sich die abweichenden Angaben der früheren Chemiker, die je nach der Stärke und der Art der wasserentziehenden Mittel Gemenge dieser beiden Kohlenwasserstoffe erhalten hatten, in denen bald das Dipenten, bald das Cymol vorherrschte.

Später hat J. Schindelmeiser[1]) in den niedrigst siedenden Anteilen dl-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°; Chlorhydrat, Smp. 123°) in den mittleren Terpinen (Nitrosit, Smp. 155 bis 157°) und in den höheren Fraktionen l-α-Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Terpinhydrat; Dipentendichlorhydrat, Smp. 48°) nachgewiesen.

Schimmel & Co.[2]) konnten diesen Befund bestätigen. Es gelang ihnen, in der Alkoholfraktion neben dem α-Terpineol noch ein Terpinenol (Sdp. 208 bis 218°) aufzufinden, das mit Salzsäure Terpinendihydrochlorid (Smp. 52°) und mit 3 %iger Schwefelsäure cis-Terpinhydrat (Smp. 116 bis 117°) lieferte. Ob der Alkohol α- oder β-Terpinenol war, konnte nicht entschieden werden.

Die höher siedenden Anteile (Sdp. 230 bis 260°) enthalten ein um 255° siedendes Sesquiterpen (d_{15° 0,9170). Ein festes Nitrosochlorid wurde nicht erhalten, auch kein Hydrochlorid und Bromid. Aus dem Destillationsrückstand des Öls (Sdp. über 280°) schieden sich langsam Kristalle aus. Vielleicht liegt hier ein fester Sesquiterpenalkohol[2]) oder aber das Paraffin $C_{32}H_{66}$ (Smp. 55 bis 58°) vor, das T. Klobb, J. Garnier und R. Ehrwein[3]) in den Blüten der Pflanze nachgewiesen haben.

---

[1]) Apotheker-Ztg. 22 (1907), 876.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 143.

[3]) Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 940.

Aus der Zunahme der Säurezahl, die Rutowski und Leonow mit der Steigerung der Siedepunkte der Fraktionen feststellten, schlossen sie auf die Anwesenheit einer hochsiedenden Säure.

1281. Davnaöl.

Nach einem Verwaltungsbericht[1]) des Aundh Staates (Präsidentschaft Bombay) vom Jahre 1928/29 hat man in Bangalore versucht, aus den Blütenköpfen und Blättern von „*Davna*" (oder *Davana*), einer Pflanze vom Typus der *Artemisia maritima*, das anhaltend und stark riechende ätherische Öl durch Extraktion mit absolutem Alkohol oder durch Dampfdestillation zu gewinnen. Die Ausbeute an durch Dampfdestillation gereinigtem Öl betrug 0,12 %.

1282. Dozkrautöl.

Schimmel & Co.[2]) erhielten unter dem Namen „*Doz*" aus Bombay ein Kraut, das nach der botanischen Untersuchung eine Varietät von *Artemisia maritima* L. war, doch ließ sich hierüber nichts Näheres feststellen, da auch nicht eine einzige Blüte vorhanden war. Sie gewannen daraus bei einer Probedestillation 0,24 % eines dunkelgrünen Öls von eigenartigem, wenig ausgesprochenem Geruch. Von Konstanten wurden die folgenden bestimmt: d_{15° 0,9696, S. Z. 1,8, E. Z. 4,2, löslich in etwa 3 Vol. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung. Die Drehung konnte infolge der dunklen Farbe des Öls nicht beobachtet werden, auch war eine eingehendere Untersuchung nicht möglich, da nur einige Gramme Öl verfügbar waren.

1283. Öl von Artemisia vallesiaca.

Aus den getrockneten Blütenständen von kultivierter *Artemisia vallesiaca* All. (*A. maritima* L. subspec. *vallesiaca* Gams, in Italien *Assenzio gentile alpino, Assenzio pontico alpino, Erba-bianca* und in Frankreich petite Absinthe suisse genannt), die wild z. B. im Tale von Aosta vorkommt, gewann P. Rovesti[3]) durch Wasserdampfdestillation 0,058 % eines dunkelbraunen, bitter und

---

[1]) Chemist and Druggist **111** (1929), 669. Perfum. Record **20** (1929), 490.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 53.
[3]) Profumi italici **5** (1927), 3.

brennend schmeckenden und aromatisch, schwach campherartig und etwas nach Wermut riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{26°}$ 0,9658, $\alpha_{D22°}$ —12,2° ($\alpha_{D22°}$ 1,22° in 10 %iger absolut-alkoholischer Lösung), $n_{D20°}$ 1,4902, S. Z. 4,8, V. Z. 31,3, V. Z. nach Actlg. 107,8, nicht völlig löslich in 90 %igem Alkohol, löslich in (mischbar mit?) absolutem Alkohol. Bei —10° nahm das Öl eine breiige Beschaffenheit an. Die Reaktionen mit Schiffs Reagens und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung deuteten auf die Gegenwart von Aldehyd hin.

1284. Öl von Artemisia maritima astrachanica.

Aus dem im Distrikte von Astrachan vorkommenden Kraute von *Artemisia maritima astrachanica* Kazakewicz n. sp. erhielten A. A. Richter, L. I. Kazakewicz, O. U. Sobolewsky und K. T. Soukhoroukow 0,4 und 0,9 % eines zu 90,8 % aus l-Campher bestehenden ätherischen Öls (S. Z. 1,83 bis 3,31; E. Z. 21,2 bis 28,34; E. Z. nach Actlg. 50,38 bis 56,26)[1]).

1285. Öl von Artemisia maritima incana.

Aus Kraut von *Artemisia maritima incana* Keller aus Stalingrad (Zaryzin) gewannen L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[2]) 0,79 % Öl. $d_{4°}^{20°}$ 0,9324; α_D —14,12°; E. Z. nach Actlg. 134,8.

1286. Öl von Artemisia maritima salina.

In Südrußland gewachsenes Kraut von *Artemisia maritima salina* Keller gab nach L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[2]) bei der Wasserdampfdestillation 0,19 % ätherisches Öl. $d_{4°}^{15°}$ 0,8954 bis 0,9159; α_D + 22,9 bis 39,1°; $n_{D20°}$ 1,4709 bis 1,4733; S. Z. 1,49 bis 5,57; E. Z. 73,34 bis 94,47; E. Z. nach Actlg. 186,0 bis 214,9; löslich in 0,4 Vol. 80 %igen Alkohols.

[1]) Vorläufige Mitteilung, Journ. f. exper. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands 4 (1927), 410.

[2]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands 5 (1928), 157.

1287. Öl von Artemisia arborescens.

Herkunft und Eigenschaften. Aus dem trocknen Kraut der in den Mittelmeerländern häufigen, strauchartigen *Artemisia arborescens* L. haben Schimmel & Co.[1]) durch Destillation 0,62 % eines tiefdunkelblauen, im Geruch den französischen Wermutölen gleichkommenden Öls erhalten. $d_{15°}$ 0,9458; S. Z. 9,8; E. Z. 19,5; löslich in etwa 10 Vol. 80 %igen Alkohols, in jedem Verhältnis klar mischbar mit 90 %igem Alkohol.

Durch Wasserdampfdestillation der aus Kalabrien stammenden ganzen (frischen?) Pflanze erhielt F. la Face[2]) 0,2 % eines blauen Öls mit folgenden Eigenschaften: d 0,943, S. Z. 10,5, V. Z. 24,83, V. Z. nach Actlg. 47,6, Gesamtalkohol (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 13,08 %.

G. Pellini und V. Morani[3]) gewannen aus der frischen blühenden, bei Palermo gesammelten Pflanze 0,482 % eines intensiv himmelblauen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9578, S. Z. 15, E. Z. 11,9, E. Z. nach Actlg. 28,6, Estergehalt 4,17 %, freie Alkohole (als Thujylalkohol berechnet) 4,65 %, Gesamtalkohol 7,92 %.

Aus Kraut, das im August/September und in einem sehr trockenen Jahr bei Cagliari auf Sardinien gesammelt worden war, gewann E. Puxeddu[4]) durch Destillation über freiem Feuer 0,8 % eines Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,9412, $n_{D15,5°}$ 1,4888, löslich in 20 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 11,48, V. Z. 23,42, V. Z. nach Actlg. 47,45, Ester (als Bornylacetat berechnet) 3,98 %, freie Alkohole 10,34 %, Gesamtalkohol 13,5 %.

Zusammensetzung. T. Jona[5]) fand in dem Öl 13,94 % Alkohole $C_{10}H_{18}O$, sowohl frei wie auch verestert, von denen Borneol (Smp. 203 bis 205°; Sdp. 212°) und Thujylalkohol (Sdp. 211 bis 212°; Oxydation zu Thujon) nachgewiesen wurden. Auch enthielt das Öl 13 % β-Thujon ($[\alpha]_{D21°}$ + 76,02°), das bei 200 bis 202° siedete und ein Tribromid vom Smp. 122° lieferte. In den Verseifungslaugen war ein Gemisch von Fettsäuren vor-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 145.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 64.
[3]) Annali di Chim. applic. 7 (1923), 97.
[4]) Ebenda 15 (1925), 162, 167.
[5]) Ebenda 1 (1914), II. 63.

handen, vermutlich von Ameisen-, Essig-, Isovalerian-, Pelargon-, Palmitin- und Stearinsäure.

Pellini und Morani wiesen in dem Öl, dessen Konstanten oben mitgeteilt wurden, β-Thujon (Semicarbazon, Smp. 171,5 bis 173°) und Azulen (d_{15° 0,9851; Pikrat, Smp. 116°) nach, dessen Menge fast 50 % des Gesamtöls ausmachte.

1288. Wermutöl.

Oleum Absinthii. — Essence d'Absinthe. — Oil of Wormwood.

Herkunft. Wermut, *Artemisia absinthium* L., ist in vielen Ländern der alten Welt bis Skandinavien, Finnland und Sibirien einheimisch und in Nordamerika eingewandert. Für Handelszwecke wird die Pflanze aber auch kultiviert.

Neben dem gewöhnlichen oder großen Wermut baute man in Frankreich vor dem Inkrafttreten des Absinthverbots auch den kleinen oder römischen Wermut, *Artemisia pontica* L., an. Daneben wurde aber auch die wildwachsende, gewöhnliche Wermutpflanze zur Öldestillation herangezogen.

Gewinnung. Der früher bedeutende Anbau und die damit verbundene Destillation des Wermutkrautes in Frankreich[1]) und in Deutschland haben, seitdem dort die Herstellung und der Verkauf von Öl und von Absinthgetränken verboten[2]) sind, fast ganz aufgehört[3]), so daß jetzt die Kulturen in Nordamerika, die aber auch sehr zurückgegangen sind, die erste Stelle einnehmen. Nur Michigan und Indiana liefern noch Öl, und die

---

[1]) Vgl. Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1907, 43.

[2]) Das deutsche Reichs-Gesetz über den Verkehr mit Absinth vom 27. April 1923 verbietet in § 1: 1. Den unter dem Namen Absinth bekannten Trinkbranntwein, ihm ähnliche Erzeugnisse oder die zur Herstellung solcher Getränke dienenden Grundstoffe (Essenzen, Extrakte) einzuführen, herzustellen, zum Verkauf vorrätig zu halten, anzukündigen, zu verkaufen oder sonst in den Verkehr zu bringen; Trinkbranntwein, bei dessen Herstellung nur kleine Mengen Wermutkraut zur Geschmacksverbesserung verwendet werden, fällt nicht unter dieses Verbot. 2. Wermutöl oder Thujon (Tanaceton) bei der Herstellung von Trinkbranntwein oder andern alkoholischen Getränken (Wermutwein oder dergl.) zu verwenden, zu diesem Zwecke vorrätig zu halten, anzukündigen, zu verkaufen oder sonst in den Verkehr zu bringen.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 131; 1924, 90; 1926, 128; 1927, 109; 1929, 104, 105. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1912, 82; Oktober 1913, 56; April 1914, 44.

früher bedeutenden Anbauflächen in der Sauk Co. im Staate Wisconsin[1]) dürften jetzt wohl ziemlich verschwunden sein.

Über die Destillation des Wermuts ist zu bemerken, daß die Ausbeute und die Beschaffenheit des Öls außerordentlich schwanken und stark von dem Zustand des Krautes (ob frisch, feucht, halbtrocken, trocken) und der Destillationsdauer beeinflußt werden. Kommt das frische Kraut bei nassem Wetter in die Blase, so ist die Ausbeute oft nur die Hälfte der normalen: das nasse Kraut ist überhaupt kaum vollständig auszudestillieren, denn das Öl wird der breiigen Masse nur so langsam entzogen, daß seine restlose Gewinnung die Dampfkosten nicht zahlen würde. Man kann aus frischem Kraut unter günstigen Bedingungen bis 0,5 % Öl erhalten.

Wie von F. Rabak[2]) ausgeführte Versuche ergaben, hat die Pflanze zur Zeit der Blüte den größten Ölgehalt, der mit der weiteren Entwicklung der Früchte wieder abnimmt.

In Frankreich hat man Wermut vielfach zusammen mit Lavendelblüten oder dem Kraut von *Calamintha nepeta* L. destilliert, angeblich um ein dünnflüssigeres Öl zu erhalten.

Über die Entstehung und Verteilung des ätherischen Öls in der Wermutpflanze sind von E. Charabot[3]) und G. Laloue[4]) Untersuchungen angestellt worden.

Eigenschaften. Wermutöl ist eine zuweilen etwas dicke Flüssigkeit von dunkelgrüner oder manchmal auch blauer oder brauner Farbe von dem intensiven Geruch der Pflanze und bitterem, kratzendem, lange nachhaltigem Geschmack.

Die Eigenschaften der einzelnen Öle schwanken aus den im vorigen Absatz angegebenen Gründen so sehr, daß man aus ihnen weder Schlüsse auf die Herkunft, noch häufig auf die Reinheit ziehen kann. Das optische Drehungsvermögen ist wegen der dunklen Farbe des Öls nicht direkt bestimmbar. Bei Anwendung 1 %iger alkoholischer Lösungen wurde bei

[1]) R. H. Denniston u. R. E. Kremers, Bull. Univ. Wisconsin, Serial Nr. 738, Gen. Ser. Nr. 542. Madison 1914, S. 32; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 42.

[2]) Journ. ind. eng. Chemistry **13** (1921), 536; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 79.

[3]) Compt. rend. **130** (1900), 923. — Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 474.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 3. — Compt. rend. **144** (1907), 152. — Bull. Soc. chim. IV. **1** (1907), 280, 640.

einer Reihe von Bestimmungen an Handelsölen im 20 mm-Rohr Rechtsdrehung festgestellt, die, auf unverdünntes Öl umgerechnet, einem Drehungswinkel α_D von $+40$ bis $+70°$ entsprachen. Das S. 1013 aufgeführte, in Barrême aus wildem Kraut destillierte Öl zeigte hingegen, auf dieselbe Weise bestimmt, eine Linksdrehung von $-16° 40'$.

Die an einer großen Anzahl von Wermutölen beobachteten Konstanten sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt:

Handelsöle.

	Französisches	Algerisches	Italienisches	Amerikanisches
$d_{15°}$	0,901 bis 0,954 (meist über 0,92)	0,905 bis 0,939	0,918 bis 0,943	0,916 bis 0,942
$n_{D20°}$	1,46684 (1 Bestimmung)		—	—
S. Z.	bis 6,7	bis 6,1	bis 5,6	bis 2,2
E. Z.	11 bis 108 (einmal 135)	14 bis 93	15 bis 37	46 bis 117
E. Z. nach Actlg.	—	—	123,2	90 bis 142
Löslichkeit in 80%igem Alk.	Löslich in 1 bis 2 Volumen, bei mehr bisweilen Trübung, manchmal überhaupt nicht völlig löslich.			Lösl. in 1 bis 2 Vol., bei mehr bisweilen Opalescenz.
Löslichkeit in 90%igem Alk.	Leicht löslich, entweder von Anfang an klar oder in 0,5 bis 1 Vol., ganz vereinzelt in der Verdünnung Trübung.			Löslich in jedem Volumen.

Destillate von Schimmel & Co.

a) In Miltitz destilliert:

Art des Krautes:	Ungarisches		Miltitzer	In Miltitz angebautes französisches
$d_{15°}$	0,8845	0,9125	0,932 bis 0,954	0,9276 bis 0,9331
S. Z.	—	16,8	0,2 bis 8,6	bis 1,5
E. Z.	35,0	75,4	76 bis 185	38,8 bis 65,3
E. Z. nach Actlg.	—	—	153 bis 222	93,3 bis 170,3
Löslichkeit und Siedeverhalten	Unlöslich in 80%igem Alkohol. Leicht löslich in 90%igem Alkohol.	Unlöslich in 80%igem Alkohol. Löslich in 90 u. 95%igem Alkohol, anfangs klar, später Trübung.	Meist schon löslich in 80%igem Alkohol (1 bis 4 Vol.); löslich in jedem Vol. 90%igen Alkohols, vereinzelt sind 0,5 bis 1 Vol. zur Lösung erforderlich. Siedet bei 4 mm größtenteils zwischen 36 und 90°, alle Fraktionen drehen stark rechts (+55 bis +75°).	Lösl. in 1 bis 1,5 Vol. 80%igen Alkohols, in einem Falle bei weiterem Zusatz Trübung; löslich in jedem Volumen 90%igen Alkohols.

b) In Barrême destilliert:

Art des Krautes:	Wildes Kraut	Kultiviertes Kraut
d_{15°	0,901 bis 0,908	0,936 bis 0,939
S. Z.	bis 3,2	bis 2,8
E. Z.	34,3 bis 57,4	96,4 bis 114
E. Z. nach Actlg.	—	164,5
Löslichkeit	Gibt selbst mit 90%igem Alkohol nur im Anfang klare Lösungen.	Nicht klar löslich in 80%igem Alkohol. Mit 90%igem Alkohol gab ein Öl eine in jedem Verhältnis klare Lösung, während bei den beiden andern nur die konzentrierten Lösungen klar waren.
Siedeverhalten	Siedet bei 3 mm größtenteils zwischen 40 und 100°, alle Fraktionen drehen links, von —3° 26′ bis —21° 10′. (l-Thujon?)	Siedet bei 4 mm größtenteils zwischen 45 und 97°, alle Fraktionen drehen stark rechts, von +51° 28′ bis +72° 20′. Pinen war nicht mit Sicherheit nachweisbar.

Von Öl aus wildem Absinth wurden von Roure-Bertrand Fils[1]) zwei selbst destillierte Proben untersucht, die aus den Bergen bei Caussols (Seealpen) herrührten, die eine Probe von 1900, die andre von 1905. Die Analyse ergab folgendes Resultat: Ester 9,0 und 5,5 %, gebundener Alkohol 7,0 und 4,3 %, freier Alkohol 71,9 und 76,3 %, Thujon 8,4 und 3,0 %.

Diese Öle enthielten also nur geringe Mengen Thujon, ihr Hauptbestandteil war Thujylalkohol. Ein Öl, das von in Grasse gesäten Pflanzen stammte und gleichfalls von der genannten Firma selbst destilliert war, besaß folgende Zusammensetzung: Ester 35,6 %, gebundener Alkohol 27,9 %, freier Alkohol 12,3 %, Thujon 7,6 %. Auch in diesem Öl war demnach der wesentliche Bestandteil Thujylalkohol; es enthielt aber bedeutend mehr gebundenen Alkohol als das aus wildwachsenden Pflanzen stammende Öl.

Ein Öl aus wildem Dalmatiner Kraut hatte die Eigenschaften[2]): d_{15° 0,9188, S. Z. 1,3, E. Z. 64,6, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr.

Ein von kultiviertem spanischem Wermut gewonnenes Öl aus Malaga war nach D. B. Dorronsoro[3]) stark grünblau, undurchsichtig, hatte den strengen Geruch der Pflanze und schmeckte bitter. d_{15° 0,9156; löslich in 1 Vol. 90 %igen, in 4,5 Vol. 80 %igen und in 15 Vol. 70 %igen Alkohols; E. Z. 27,64; Thujylacetat 9,67 %; E. Z. nach Actlg. 38,35; Gesamtthujylalkohol 10,47 %, freier Thujylalkohol 3,10 %; Thujon (durch Hydrierung) 57,50 %.

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1906**, 36.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 96.

[3]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29** (1919).

Von Kraut aus Saratow gewannen L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[1]) 0,2 bis 0,47 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{40°}^{20°}$ 0,8782 bis 0,8871, $n_{D20°}$ > 1,49, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 1,12 bis 1,30, E. Z. 56,65 bis 68,63, E. Z. nach Actlg. 96,43 bis 116,94.

Frisches, blühendes Kraut aus der Krim gab nach Rutowski[2]) 0,08 % Öl. $d_{40°}^{20°}$ 0,8806; $n_{D20°}$ 1,4800; S. Z. 0,85; E. Z. 21,58; E. Z. nach Actlg. 155,43; löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Das Verhältnis von Thujon zu Thujylalkohol im Wermutöl ändert sich nach E. Charabot[3]) mit dem Vegetationsstadium, und zwar verschwindet das ursprünglich vorhandene Thujon und verwandelt sich zum Teil in Thujylalkohol. Zu verschiedenen Zeiten aus Wermutpflanzen erhaltene Öle unterschieden sich wie folgt:

	d_{240}	Estergehalt	Thujylalkohol			Thujon
			gebunden	frei	gesamt	
Nr. 1	0,9307	9,7 %	7,6 %	9,0 %	16,6 %	43,1 %
„ 2	0,9253	13,1 %	10,3 %	9,2 %	19,5 %	35,0 %

Zusammensetzung. Die erste chemische Untersuchung des Wermutöls rührt von F. Leblanc[4]) her. Er erhielt nach mehrfachem Rektifizieren des Rohöls über Kalk als Hauptbestandteil ein farbloses, um 205° siedendes Destillat, dessen Zusammensetzung er richtig als $C_{10}H_{16}O$ erkannte. Durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. Diese Ergebnisse wurden durch die späteren Arbeiten von A. Cahours[5]), H. Schwanert[6]) und J. H. Gladstone[7]) bestätigt. F. Beilstein und A. Kupffer[8]) nannten den Körper $C_{10}H_{16}O$ Absynthol und stellten fest, daß durch Wasserabspaltung Cymol entsteht. Sie bestätigten auch die Angabe Gladstones, daß der hochsiedende, zwischen 270 und 300° übergehende Bestandteil identisch mit der entsprechenden Fraktion des Kamillenöls ist.

[1]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands 5 (1928), 157.

[2]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1925**, Heft 11, S. 5.

[3]) Compt. rend. **130** (1900), 923. — Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 474.

[4]) Compt. rend. **21** (1845), 379. — Annal. de Chim. et Phys. III. **16** (1846), 333; Chem. Zentralbl. **1846**, 62.

[5]) Compt. rend. **25** (1847), 725.

[6]) Liebigs Annalen **128** (1863), 110.

[7]) Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahresber. d. Chem. **1863**, 549.

[8]) Liebigs Annalen **170** (1873), 290.

Beim Waschen der einzelnen Fraktionen des Wermutöls mit Kali isolierten Beilstein und Kupffer eine Säure, die durch die Analyse des Bariumsalzes als Essigsäure erkannt wurde.

Auf die Identität des Absynthols mit Tanaceton oder Thujon machte Semmler[1]) zuerst aufmerksam. Eigenschaften des Thujons siehe Bd. I, S. 576.

Über die in ihrem New Yorker Laboratorium ausgeführte Untersuchung der übrigen Bestandteile des Wermutöls berichten Schimmel & Co.[2]). Das von ihnen selbst destillierte Öl wurde zunächst durch Behandlung mit Natriumbisulfitlösung unter Alkoholzusatz möglichst von Thujon befreit und das übrigbleibende Öl mit alkoholischer Natronlauge verseift. Als nach dem Abdestillieren des Alkohols das verseifte Öl mit Wasserdampf abgetrieben war, blieb ein ziemlich bedeutender, dickflüssiger Ölrückstand, der sich nur teilweise in Äther löste. Der ätherunlösliche Teil erwies sich als das Natriumsalz einer Säure, die durch ihren Schmelzpunkt sowie die Analyse ihres Silbersalzes als Palmitinsäure erkannt wurde. Die übrige, von der Verseifung zurückbleibende, wäßrige Salzlösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockene verdampft, die organischen Natriumsalze mit absolutem Alkohol ausgezogen, die darin enthaltenen Säuren verestert und die Ester durch fraktionierte Destillation getrennt. Wie bei den meisten, in ätherischen Ölen enthaltenen Estern, bestand das Säuregemisch wesentlich aus Essigsäure und etwas Isovaleriansäure.

Das mit Wasserdampf abgetriebene Öl wurde zunächst einige Male im Vakuum destilliert, worauf die niedriger siedenden Teile unter gewöhnlichem Druck fraktioniert wurden. Es wurde so eine sehr kleine, zwischen 158 und 168° übergehende Fraktion gewonnen, in der Phellandren nachgewiesen wurde; bei der versuchten Darstellung des Pinennitrosochlorids wurde zwar die charakteristische Blaufärbung beobachtet und auch eine geringe Kristallausscheidung erhalten, ihre Menge war aber zu un-

[1]) Berl. Berichte 25 (1892), 3350. Vgl. auch ebenda 27 (1894), 895 sowie Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 51 und Wallach, Liebigs Annalen 286 (1895), 93.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 51.

bedeutend, um einen sicheren Nachweis von Pinen[1]) zu ermöglichen.

Eine weitere, von 200 bis 203° übergehende Fraktion erwies sich als Thujon[2]), das aus dem ursprünglichen Öl nicht vollständig durch die Bisulfitbehandlung entfernt werden kann; es war leicht durch seine Bisulfitverbindung sowie sein von 121 bis 122° schmelzendes Tribromid zu charakterisieren. Dagegen ließen sich diese beiden Verbindungen nicht mehr aus der nächsten, von 210 bis 215° destillierenden Fraktion erhalten, die, wie durch Acetylierung und Verseifung festgestellt wurde, alkoholischer Natur war. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäuremischung konnte sie fast vollständig in Thujon übergeführt werden, so daß damit die Anwesenheit von Thujylalkohol dargetan war.

In einer höheren, zwischen 260 und 280° übergehenden, ziemlich beträchtlichen Fraktion wurde die Gegenwart von Cadinen durch die Bildung seines von 117 bis 118° schmelzenden Chlorhydrats festgestellt.

Schließlich wurde noch durch quantitative Verseifung des ursprünglichen sowie des acetylierten Öls der Gehalt an Thujylalkohol und -acetat bestimmt und so 17,6 % Thujylacetat (entsprechend 13,9 % Thujylalkohol) und ein Gesamtalkohol von 24,2 % Thujylalkohol (frei und verestert) gefunden.

Das Wermutöl setzt sich nach dieser Untersuchung aus folgenden Bestandteilen zusammen: 1. Thujon, $C_{10}H_{16}O$; 2. Thujylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, sowohl frei als auch als Ester der Essig-, Isovalerian- und Palmitinsäure; 3. Phellandren und vielleicht Pinen; 4. Cadinen; 5. Blaues Öl, dessen Zusammensetzung noch nicht endgültig festgestellt ist.

Das Thujon des Wermutöls ist nach O. Wallach[3]) in der Hauptsache das rechtsdrehende β-Thujon, wie aus dem Schmelzpunkt und der Kristallform der für diese Modifikation charak-

---

[1]) C. R. A. Wright (Pharmaceutical Journ. III. 5 [1874], 233) fand in dem Öl zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine bei 150°, der andre von 170 bis 180° siedete. J. W. Brühl (Berl. Berichte **21** [1888], 156), glaubt nach den von Gladstone angeführten physikalischen Eigenschaften des um 160° siedenden Terpens dieses für d-Pinen ansprechen zu müssen.

[2]) Über die Thujonbestimmung in Wermutöl mit Hilfe von Hydroxylamin siehe unter Rainfarnöl, S. 995.

[3]) Liebigs Annalen **336** (1904), 268.

teristischen Semicarbazone hervorgeht. Daneben ist aber in geringer Menge noch ein zweites Thujon anwesend, denn beim Umkristallisieren der aus dem Öl erhaltenen Rohsemicarbazone wurden niedrig schmelzende Anteile von erheblich schwächerem Drehungsvermögen gewonnen.

In einem spanischen Wermutöl hat F. Elze[1]) Nerol aufgefunden.

V. Paolini und R. Lomonaco[2]) haben in einem italienischen Öl neben β- und α-Thujon einen isomeren Thujylalkohol, den sie δ-Thujylalkohol nennen, nachgewiesen. Es ist derselbe, den früher Paolini und B. Divizia[3]) in den Reduktionsprodukten des französischen Wermutöls aufgefunden haben.

Im Öl des wilden Wermuts kommt, da es links dreht, möglicherweise α-Thujon vor. Vgl. unter Eigenschaften auf S. 1013.

Ob Ameisensäure und Salicylsäure, die, wie R. C. Roark[4]) berichtet, in der Verseifungslauge eines aus Wisconsin stammenden Öls enthalten waren, als normale Bestandteile anzusehen sind, kann erst durch erneute Prüfung zweifelsfrei echter Öle entschieden werden.

Prüfung. Das Öl wurde früher hauptsächlich mit Terpentinöl verfälscht. Ein solcher Zusatz ist, da Wermutöl selbst nur wenig Terpen enthält, leicht nachweisbar; destilliert man nämlich von Wermutöl ungefähr 10 % ab, so müssen diese in 2 Teilen 80 %igen Alkohols klar löslich sein. Auf diese Weise fand L. F. Kebler[5]) in vier von acht untersuchten Proben, augenscheinlich amerikanischen Ursprungs, Terpentinöl, dessen Anwesenheit bei einigen der Muster schon durch den Geruch erkannt wurde.

Neuerdings haben Schimmel & Co. in einem Öl als Verfälschung Terpineol und in einem andern Öl Amylalkohol nachgewiesen[6]).

[1]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 857.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **23** (1914), II. 123; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 607.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **21** (1912), I. 570; Chem. Zentralbl. **1912**, II. 256.

[4]) Midl. Drugg. and pharm. Review **45** (1911), 237; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 96.

[5]) Americ. Journ. Pharm. **74** (1902), 142.

[6]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 105.

1289. Beifußöl.

DEUTSCHES BEIFUSZÖL.

Der an Hecken und Wegen als Unkraut sehr verbreitete Beifuß, *Artemisia vulgaris* L., enthält in allen seinen Teilen ein ätherisches Öl; aus der Wurzel wurden 0,1, aus dem Kraut 0,026[1]) bis 0,2 % gewonnen.

Das Wurzelöl ist grünlichgelb, butterartig, kristallinisch[2]). Es schmeckt ekelhaft bitterlich, anfangs brennend, dann kühlend.

Das Öl aus dem Kraut hat einen wenig charakteristischen Geruch. d_{15° 0,907. Nach einer Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co. enthält es Cineol.

H. Haensel[1]) fand bei Krautöl für d_{20° 0,9279. Zusatz von 90 %igem Alkohol bewirkte Abscheidung farbloser Blättchen (Paraffin?); mit ammoniakalischer Silberlösung trat deutliche Aldehydreaktion ein.

FRANZÖSISCHES BEIFUSZÖL.

Ein von Defillon[3]) untersuchtes, in einer Ausbeute von 0,02 % gewonnenes Beifußöl, anscheinend französischen Ursprungs, hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,907 bis 0,939, α_{D20° — 8 bis — 19°, n_{D20° 1,4776 bis 1,4855, S. Z. 1 bis 2, E. Z. 16 bis 103, E. Z. nach Actlg. 50 bis 206.

JAPANISCHES BEIFUSZÖL ODER YOMUGIÖL.

Von Schimmel & Co.[4]) sind zwei Muster des japanischen Beifuß- oder Yomugiöls[5]) untersucht worden. d_{15° 0,9101 und 0,9126; α_D — 13° 16′ und — 18° 50′; n_{D20° 1,47763 und 1,48547; S. Z. 1,56 und 1,32; E. Z. 29,81 und 16,19; nicht klar löslich in 90 %igem Alkohol. Das Öl enthält Cineol (Jodolverbindung) und wahrscheinlich auch Thujon.

CHINESISCHES BEIFUSZÖL.

Ein unter der Bezeichnung *„Ngai Yau"* dem Imperial Institute in London aus Hongkong zugegangenes Öl stammte vermutlich

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1436.

[2]) Bretz u. Elieson, Taschenbuch für Chemiker und Apotheker **1826**, 61.

[3]) Parfum. moderne **15** (1922), 152.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81; April **1904**, 97

[5]) *„Yomogi"* ist nach J. J. Rein (Japan, nach Reisen und Studien, Leipzig 1886, Bd. II, S. 160) die japanische Bezeichnung für *Artemisia vulgaris*.

von *Artemisia vulgaris* L. d_{15° 0,9390; V. Z. 103,3; V. Z. nach Actlg. 205,87[1]).

Seine Hauptverwendung findet das chinesische Beifußöl als Arznei, innerlich wird es tropfenweise dem Tee zugegeben bei Erkältungen und verwandten Leiden, äußerlich in Form eines Liniments bei Rheumatismus und Beschwerden ähnlicher Art. Verkauft wird das Öl bei den Chinesen als Patent-Medizin in kleinen Fläschchen. Der Großhandelspreis war z. Z. $ 400.— Ortswährung per Picul = etwa $ 1.45 Gold das Pfund[2]).

INDISCHES BEIFUSZÖL.

Vom Indian Museum in Calcutta haben Schimmel & Co.[3]) ein als „indisches Wermutöl" bezeichnetes Destillat aus dem Kraut des Beifußes (*Artemisia vulgaris* L.; *A. indica* Willd.) erhalten, das in Lebong im Darjeeling-Distrikt (Bengalen) gewonnen war. Es hatte eine gelbliche Farbe mit grünlicher Fluorescenz und roch salbeiartig; d_{15° 0,9219; α_D —8° 52′; n_{D20° 1,46201; S.Z. 1,2; E. Z. 22,1; E. Z. nach Actlg. 55,5; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols; bei Zusatz von mehr als 5 Vol. trat Opalescenz ein, und nach längerem Stehen schieden sich Paraffinkristalle aus der Lösung ab. Mit Semicarbazid konnte α-Thujon aus dem Öl abgeschieden werden. Das Semicarbazon schmolz bei 186° und hatte das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ + 64,4° (in alkoholischer Lösung). Das aus dem Semicarbazon mittels Phthalsäureanhydrid regenerierte Thujon war merkwürdigerweise inaktiv. Der Geruch des Öls macht auch das Vorhandensein von Borneol wahrscheinlich, doch fehlte es an Untersuchungsmaterial, um diese Frage zu entscheiden.

Als von *Artemisia indica* (ohne Autor) abstammend wird ein Öl bezeichnet, das dem Botanischen Institut in Buitenzorg übersandt worden war, und das von der im Tenggergebirge (östliches Java) wildwachsenden Pflanze gewonnen wurde[4]). Obwohl die optische Drehung des Öls entgegengesetzt der des oben beschriebenen indischen Beifußöls war, muß man annehmen,

[1]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 436.
[2]) Daily Cons. and Trade Rep., Washington **17** (1914), Nr. 56, S. 906.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 25.
[4]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië **1906**, 44. Batavia 1907.

daß *A. indica* Willd. = *A. vulgaris* L. die Pflanze war, aus der das Öl destilliert wurde. d_{26° 0,949; α_{D26° + 57° 2'; V. Z. 99; E. Z. nach Actlg. 228. Die Ausbeute aus trockenen Blättern betrug 0,28 % Öl. Aus der Acetylierungszahl wurde irrtümlich ein Gehalt an Thujylalkohol von 62,7 % berechnet, während sie in der Tat einem solchen von 75,6 % entsprechen würde. Beim Sieden gingen von 170 bis 190° etwa 18 % über, von 190 bis 215° etwa 19 % und von 215 bis 300° etwa 52 %; im Rückstand verblieben etwa 11 %. Thujon war in dem Öl nicht nachweisbar.

Schimmel & Co.[1]) beschrieben zwei aus derselben Quelle stammende Öle gleicher Herkunft.

1. Öl aus jüngeren Pflanzen: goldgelb, d_{15° 0,9573, α_D + 55° 54', S. Z. 6,7, E. Z. 121,6, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., bei 10 Vol. Opalescenz.

2. Öl aus alten Pflanzen: bräunlichgelb, d_{15° 0,9595, α_D + 38° 40', S. Z. 5,0, E. Z. 138,7, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als 2 Vol. Lösungsmittel Trübung. Versuche, die Öle zu acetylieren, waren ohne Erfolg, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid trat teilweise Zersetzung ein.

Aus dem in der Südmandschurei im Herbst gesammelten Kraute von *Artemisia vulgaris* L. var. *indica* Maxim. (*Ai Hao* oder *Yomugi* genannt) gewannen M. Nakao und C. Shibué[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,2 % eines hellgelben Öls mit den Konstanten: d 0,8889, $[\alpha]_D$ + 4,28°, S. Z. 3,69, E. Z. 55,11, E. Z. nach Actlg. 104,68. Das Öl enthielt Cineol (Cineoljodol, Smp. 110°), Thujon (Semicarbazon, Smp. 187°), vermutlich einen Sesquiterpenalkohol und anscheinend Pinen (Geruch der ersten Fraktion).

1290. Öl von Artemisia vulgaris var. parviflora.

Aus den Blüten von *Artemisia vulgaris* L. var. *parviflora* Maxim. erhielt K. Takashima[3]) 0,05 bis 0,092 % ätherisches Öl (d 0,86), das einen charakteristischen Geruch und eine wurmwidrige Wirkung hatte.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 146.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1924**, Nr. 510. Nach Chem. Zentralbl. **1927**, I. 1861.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan **48** (1928), 590.

1291. Öl von Artemisia gallica.

Die in Frankreich sehr verbreitete *Artemisa gallica* Willd. enthält nach E. Heckel und F. Schlagdenhauffen[1]) neben Santonin etwa 1 % ätherisches Öl, bei dessen Gewinnung gleichzeitig kleine Mengen eines kristallinischen Körpers (Campher?) erhalten wurden. Über die Eigenschaften des Öls ist nichts bekannt.

1292. Öl von Artemisia Barrelieri.

Das aus der blühenden Pflanze destillierte Öl von *Artemisia Barrelieri* Bess. findet in Spanien als Volksheilmittel bei Koliken, hysterischen und epileptischen Anfällen Verwendung. Auch soll es zur Fabrikation des algerischen Absinths gebraucht werden.

Der Geruch ist angenehm, kräftig aromatisch und erinnert stark an Rainfarn[2]). Das spez. Gewicht ist 0,923 bei 15°. Das Öl siedet zwischen 180 und 210° und besteht fast ganz aus Thujon[3]), was seine Ähnlichkeit mit Wermut- und Rainfarnöl erklärt; es würde sich vortrefflich zur Gewinnung von reinem Thujon eignen, wenn es in größeren Mengen zu haben wäre.

Wie O. Wallach[4]) gezeigt hat, stellt das Thujon ein Gemenge der α- und β-Verbindung dar.

1293. Alpenbeifußöl.

Das trockne Kraut des Alpenbeifußes, *Artemisia glacialis* L., das im Handel als Genepikraut (Génépi des Alpes)[5]) bezeichnet wird, gibt bei der Destillation 0,15 bis 0,3 % ätherisches Öl von kräftig aromatischem Geruch. Sein spez. Gewicht ist 0,964 bei 20°. Es siedet zwischen 195 und 310°. Infolge seines Gehalts an einer bei 16° schmelzenden Fettsäure erstarrt das Öl bei 0° zu einer butterartigen Masse[6]).

---

[1]) Compt. rend. **100** (1885), 804.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 53.

[3]) Ebenda Oktober **1894**, 51.

[4]) Liebigs Annalen **336** (1904), 269.

[5]) Als *„herba Genippi vel Geneppi veri"* war früher das Kraut von *Achillea moschata* L. offizinell. Als Geneppi bezeichnet man auch *Achillea nana* L. und *A. atrata* L.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 43.

1294. Öl von Artemisia herba-alba.

Aus dem frischen, nicht blühenden Kraut von *Artemisia herba-alba* Asso, einer in Algerien (dort, ebenso wie deren 4 Varietäten[1]) „*Chieh*" oder „*Scheih*" genannt) sehr verbreiteten und als Heilmittel beliebten Pflanze, hat E. Grimal[2]) durch Wasserdampfdestillation ein grünlichgelbes Öl von höchst angenehmem Geruch gewonnen. 150 kg des Krauts gaben 450 g Öl, also etwa 0,3 %. Das von ihm im Laboratorium von Schimmel & Co. näher untersuchte Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9456, $n_{D20°}$ 1,47274, $[\alpha]_{D20°}$ — 15° 38′, S. Z. 6,46, E. Z. 89,23, entsprechend 31,23 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$ oder 24,54 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$, E. Z. nach Actlg. 135,38, woraus sich nach Abzug des als Ester im ursprünglichen Öl vorhandenen Alkohols ein Gehalt von 12,69 % freien Alkohols berechnet.

Das Öl ist in 2 bis 2,5 Teilen 70 %igen Alkohols leicht löslich; bis auf — 12° abgekühlt, erstarrte es nicht. Durch Destillation im Vakuum wurden Fraktionen erhalten, in denen sich l-Camphen, Cineol und Campher nachweisen ließen. Die höher siedenden Anteile gaben beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Alkohols. Aus der Verseifungslauge des Öls schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure ein Fettsäuregemisch ab, das nach der Analyse des Silbersalzes Caprinsäure oder Caprylsäure enthielt.

Von E. Alinari sind zwei aus verschiedenen Gebieten Nordafrikas stammende Öle hergestellt und untersucht worden. 1. Trocknes Kraut aus Tripolis[3]) gab 0,29 % eines gelben, campherähnlich riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9288, $\alpha_{D17°}$ — 12° 2′, $n_{D20°}$ 1,4676, S. Z. 2,72, E. Z. 12,59, E. Z. nach Actlg. 60,02, Gesamtalkohole 17,28 %, freier Alkohol 13,82 %. 2. Trocknes Kraut ohne Blüten aus Benghasi in Barka[4]), das in der Zeit von Januar bis April gesammelt worden war, lieferte bei

[1]) Nach E. G. u. A. Camus sind es: 1. var. *genuina* Battand. et Trab., allgemein verbreitet; 2. var. *patula* Battand. et Trab., allgemein verbreitet; 3. var. *oranensis* Debeaux, Assoc. fr. Congrès d'Oran, Oran; 4. var. *densiflora* Boissier, Sahara. Bull. Roure-Bertrand Fils, April **1920**, 18.

[2]) Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 694.

[3]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 75.

[4]) Annali di Chim. applic. 8 (1924), 109.

der Wasserdampfdestillation 0,64 % Öl. $d_{15°}$ 0,9257; $\alpha_{D18°}$ + 3,88°; $n_{D20°}$ 1,4653; E. Z. 26,8 (= 7,39 % gebundene Alkohole); E. Z. nach Actlg. 74,8 (= 21,79 % Gesamtalkohole als $C_{10}H_{18}O$ berechnet). In dem Öl wurden folgende Bestandteile nachgewiesen: 10,9 % (dem Volumen nach) Cineol (Resorcinmethode), Campher (Semicarbazon, Smp. 231 bis 232°), α-Thujon (mit großer Wahrscheinlichkeit; Semicarbazon in zwei Modifikationen, Schmelzpunkte schwankend zwischen 180 bis 208° und 112 bis 120°).

1295. Öl von Artemisia herba-alba var. densiflora.

Schimmel & Co.[1]) erhielten aus Ägypten ein Kraut zur Prüfung auf ätherisches Öl, das dort unter dem Namen *„Chieh"* bekannt ist und auf den kalkigen Hochplateaus von Ägypten und Tripolis sowie wahrscheinlich auch in Arabien vorkommt. Die Pflanze soll Anfang März voll entwickelt sein und besonders gut in regenreichen Jahren gedeihen. Der Aufguß des Krautes findet bei den Arabern und Tuaregs medizinische Verwendung als Emolliens und Diuretikum. Professor Heckel in Marseille, der das Material prüfte, teilte unter Vorbehalt mit, daß das Kraut wahrscheinlich eine *Artemisia herba-alba* sei. Diese Ansicht wurde durch die weitere Untersuchung bestätigt, denn Dr. Gießler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, konnte feststellen, daß es sich um eine Varietät der genannten Pflanze handelt, und zwar um *A. herba-alba* var. *densiflora* Boissier.

Mit Wasserdampf wurden daraus 1,6 % eines gelblichen, deutlich nach Thujon riechenden Öls abgeschieden, dessen Untersuchung folgendes Resultat ergab: $d_{15°}$ 0,9192, α_D − 5° 20′, $n_{D20°}$ 1,45611, S. Z. 1,5, E. Z. 11,0, E. Z. nach Actlg. 40,7, löslich in 2,6 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols. Aus der niedrigen Ester- und Acetylierungszahl ist zu schließen, daß das Öl nur geringe Mengen verseifbarer und alkoholischer Bestandteile enthält.

Aus einem zweiten Posten Kraut[2]) wurde nur 0,58 % Öl erhalten, das von dem ersten nicht unerheblich abwich. Es war bräunlichgelb und zeichnete sich durch einen stechenden Geruch aus, der bei dem früheren Öl sehr zurücktrat, dagegen kam das thujon- oder salbeiartige Aroma erst nach einiger Zeit zum Vor-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 100.

[2]) Ebenda Oktober **1909**, 18.

schein. Der Hauptunterschied lag jedoch in der veränderten Drehungsrichtung. Das neue Öl war rechts-, das frühere linksdrehend, auch enthielt das zweite erheblich mehr alkoholische Bestandteile. Alle diese Abweichungen finden vielleicht dadurch eine Erklärung, daß beim ersten Mal blühendes Kraut destilliert worden war, während beim zweiten Mal die Blüten noch wenig entwickelt waren. Die Konstanten des neuen Öls waren folgende: $d_{15°}$ 0,8994, $\alpha_D + 14° 5'$, $n_{D20°}$ 1,46684, S. Z. 4,6, E. Z. 35,0, E. Z. nach Actlg. 163,3, löslich in 1,8 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung.

1296. Öl von Artemisia herba-alba var. genuina.

Ein von Roure-Bertrand Fils[1]) untersuchtes Scheih-Öl stammte nach Feststellung von E. G. und A. Camus von *Artemisia herba-alba* Asso var. *genuina* Battand. et Trab. Diese, auch weißer Beifuß genannte Pflanze wächst in Algerien zwar reichlich, aber nur im Hochgebirge. Ein und dieselbe Probe dieses Öls wurde vor und nach dem Kriege untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß sich während der sechsjährigen Aufbewahrung das Öl sehr verändert hatte und vor allem Harzsäuren auf Kosten der freien Alkohole entstanden waren. Neben der großen Erhöhung der Säurezahl (von 3,5 auf 29,87) und der verminderten Löslichkeit in Alkohol war vor allem die Änderung des Drehungswinkels (von $+ 2° 6'$ auf $- 12° 24'$) bemerkenswert. Die erhaltenen Konstanten der beiden Proben waren folgende:

Untersuchung:	1914	1920
Farbe	hellbraun	braun
$d_{15°}$	0,9432	0,9534
$\alpha_{D17°}$	$+ 2° 6'$	$- 13° 24'$
Löslichkeit in 70 %igem Alkohol	in 1,4 Vol. (Trübung)	fast unlöslich
S. Z.	3,5	29,87
E. Z.	53,9	53,2
E. Z. nach Actlg.	147	84
Gesamtalkohol (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet)	45,44 %	24,65 %
Freier Alkohol	30,64 %	10,01 %

Nach nochmaliger Destillation des aufbewahrten Öls mit Wasserdampf wurden 72 % einer fast farblosen Flüssigkeit ge-

[1]) Bull. Roure-Bertrand Fils, April **1920**, 18; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 45.

wonnen, deren Geruch Cineol, Menthol und Campher vermuten ließ, und die folgende Eigenschaften hatte: d_{15° 0,9365, α_{D15° −19°, n_{D15° 1,4710, löslich in 15 Vol. 60%igen Alkohols, in 1 Vol. 70%igen Alkohols, leicht löslich in 80%igem Alkohol, S. Z. 7,47, E. Z. 41,06, V. Z. 48,53, E. Z. nach Actlg. 41,06, Gesamtalkohol (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 11,29%, freier Alkohol 0%. Als Destillationsrückstand (etwa 25% des ursprünglichen Öls) hinterblieb eine wenig bewegliche, tief rotbraune, balsamisch riechende Flüssigkeit mit folgenden Konstanten: d_{16° 0,9685, S. Z. 93,33, E. Z. 82,13, V. Z. 175,46, E. Z. nach Actlg. 163, Gesamtalkohol (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 46,26%, freier Alkohol 23,68%. Das neue Destillat wurde im Vakuum destilliert und lieferte die Fraktionen: 60 bis 105° (25 mm) 7,0 g, $d_{16^\circ}^{16^\circ}$ 0,9065, α_{D16° −27° 36′, 105 bis 110° (25 mm) 9 g, $d_{16^\circ}^{16^\circ}$ 0,9469, α_{D16° −32° 4′, 110 bis 120° (25 mm) 6 g, $d_{16^\circ}^{16^\circ}$ 0,9531, α_{D16° −39°, 120 bis 125° (14 mm) 3 g, $d_{16^\circ}^{16^\circ}$ 0,9563, α_{D16° −31° 12′, 125 bis 130° (14 mm) 1,5 g, α_{D16° −7° 40′, Rückstand 2 g.

Im Gegensatz zu Grimals Angabe[1]) konnte keine rechtsdrehende Fraktion erhalten werden. Dagegen wurden in Übereinstimmung mit Grimal l-Camphen, Cineol und l-Campher festgestellt. Das frisch destillierte Öl enthielt im übrigen 25,26% Ester, berechnet als $CH_3CO_2C_{10}H_{17}$, 30,64% freie Alkohole, berechnet als $C_{10}H_{18}O$, darunter wahrscheinlich Menthol.

1297. Scheihöl.

Das von P. Jeancard und C. Satie[2]) beschriebene algerische „Scheihöl" stammte zweifelsohne von einer der 4 Varietäten von *Artemisia herba-alba* ab, war durch Destillation der ganzen Pflanze erhalten worden, besaß eine braunrote Farbe und roch wermutähnlich. $d_{9,5^\circ}$ 0,9540; S. Z. 8,4; E. Z. 66,5; E. Z. nach Actlg. 129,5. Dieses Öl enthielt etwa 15% Phenole, unter denen der Dimethyläther des Pyrogallols (Smp. 51°; Benzoat, Smp. 107 bis 108°) als Hauptbestandteil aufgefunden wurde. Das von Phenolen befreite Öl destillierte zwischen 175° und 200° und schien Thujon (Oxim, Smp. 54°) und Thujylalkohol zu enthalten.

[1]) Siehe S. 1022.

[2]) Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 478.

1298. Öl von Artemisia annua.

Das zuerst von Schimmel & Co.[1]) aus selbstgebautem, grünem Kraut von *Artemisia annua* L. gewonnene Öl besitzt eine citronengelbe Farbe und einen angenehmen, erfrischenden, entfernt an Basilicum erinnernden Geruch. Später ist das Öl von Y. Imada[2]), Asahina und Yoshitomi[3]), Y. Asahina und S. Takagi[4]), S. Takagi[5]) und B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[6]) hergestellt und untersucht worden.

Als Ausbeute an Öl bei der Destillation ist 0,29 %[1]) und 0,31 %[6]) erhalten worden. d_{15° 0,891 bis 0,908; α_D — 1° 18′ bis — 16° 43′ (bei einer Angabe[3]) 16,19° fehlt das Vorzeichen); n_{D20° 1,4745 (1 Bestimmung[6])); S. Z. 0,8 bis 3,8; E. Z. 10 bis 35; E. Z. nach Actlg. 40 bis 66; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz von Alkohol infolge starker Paraffinabscheidung Opalescenz und Trübung (1 Bestimmung[1])).

Zusammensetzung. In den niedrigst siedenden Anteilen sind α-Pinen (Pinonsäure; Semicarbazon, Smp. 203°)[6]), Camphen (Isoborneol, Smp. 208 bis 210°)[6]) und Cineol (Cineolsäure; Jodol-Doppelverbindung)[2]) enthalten. l-Campher wurde durch seinen Schmelzpunkt 175° und das bei 237° schmelzende Semicarbazon[3]) nachgewiesen. Durch Einleiten von Halogenwasserstoffsäuren in die bei 122 bis 123° (9 mm) siedende linksdrehende Sesquiterpenfraktion gewann S. Takagi[5]) Cadinendihalogenide (Dichlorhydrat, Smp. 117 bis 118°; Dibromhydrat, Smp. 124 bis 125°; Dijodhydrat, Smp. 105 bis 106°) und durch Hydratation nach Bertram und Walbaum Isocaryophyllenhydrat = Caryophyllenalkohol (Smp. 96°). Die Gesamtmenge von Cadinen und Caryophyllen machte etwa 30 % der ursprünglichen Fraktion aus.

Eine andre, gegen 145° (9 mm) siedende, rechtsdrehende Fraktion war anscheinend ein Sesquiterpenalkohol von der Formel $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{26}O$. Diese Fraktion war leichter in Alkohol

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 86.

[2]) Yakugakuzasshi; Apotheker-Ztg. **32** (1917), 420.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1917**, 1; Chemist and Druggist **89** (1917), 376.

[4]) Journ. pharm. Soc. of Japan Nr. 464, **1920**, 873; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 9.

[5]) Beiträge zur Kenntnis der Sesquiterpengruppe (Sonderabdruck); Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 6.

[6]) Riechstoffindustrie **1926**, 189, 202.

löslich als die erstere. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ließen sich 45% der rechtsdrehenden Fraktion acetylieren.

Das Öl enthält außerdem noch zwei Ketone, die Artemisiaketon und Isoartemisiaketon genannt worden sind.

Das von Imada zuerst aufgefundene Artemisiaketon $C_{10}H_{16}O$ gibt nach Asahina und Yoshitomi ein Semicarbazon vom Smp. 95 bis 96°, aus dem es durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure rein abgeschieden werden kann. $\alpha_D \pm 0$; Sdp. 182°; $d_{4°}^{14°}$ 0,8906; $n_{D18°}$ 1,4695. Es enthält zwei Doppelbindungen und liefert dementsprechend bei der Reduktion nach der Methode von Fokin-Willstätter ein Tetrahydroderivat $C_{10}H_{20}O$ (Sdp. 173°; $d_{4°}^{19°}$ 0,8262; n_D 1,42425), das Tetrahydroartemisiaketon, dessen Semicarbazon bei 134 bis 135° schmilzt. Es scheint aliphatischer Natur zu sein.

Aus der Mutterlauge des Artemisiaketonsemicarbazons konnten Asahina und Takagi das Semicarbazon eines neuen Ketons (Smp. der wasserhaltigen Verbindung 70 bis 72°, der wasserfreien 103 bis 104°) gewinnen. Das freie Isoartemisiaketon (Sdp. 182 bis 183°; $d_{4°}^{17°}$ 0,8711; $\alpha_D \pm 0$; $n_{D17°}$ 1,4688; Mol.-Refr. 47,425, berechnet für $C_{10}H_{16}O/_2$ 47,45) ähnelte in seinen physikalischen Eigenschaften dem Artemisiaketon und bildete bei der katalytischen Reduktion ein Tetrahydroderivat, das mit dem Tetrahydroartemisiaketon identisch war. Letzteres lieferte bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure neben Aceton (?)[1] und Essigsäure Dimethyläthylessigsäure. Das Artemisiaketon selbst gab, mit Kaliumpermanganat oxydiert, reichlich Dimethylmalonsäure. Beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure ging das Keton quantitativ in die Isoverbindung über. Auf Grund dieser Beobachtungen kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die beiden Isomeren nur durch die Stellung der Doppelbindung verschieden sind, und daß die Verbindungen folgende Konstitutionsformeln haben:

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2=CH}{C}}-CO-CH_2-C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

Artemisiaketon.

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2=CH}{C}}-CO-CH=C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Isoartemisiaketon.

[1]) Das Fragezeichen ist vom Autor übernommen.

Auch Rutowski und Winogradowa[1]) wiesen im kaukasischen Öl Artemisiaketon (Semicarbazon, Smp. 94 bis 96°) und Isoartemisiaketon (Semicarbazon, Smp. 68 bis 71°) nach.

Von weniger wichtigen Bestandteilen sind noch aufgefunden: Essig- und Buttersäure, Cuminaldehyd (? Semicarbazon, Smp. 208 bis 211°) und ein Phenol, vielleicht Eugenol[1]).

1299. Öl von Artemisia frigida.

F. Rabak[2]) hat das Kraut der in Süd-Dakota gesammelten, dort „Wild Sage" genannten *Artemisia frigida* Willd. destilliert. Es lieferte in frischem Zustand 0,41 % grünliches Öl von cineolartigem Geruch. $d_{22°}$ 0,927; α_D −24° 48′; S. Z. 1,2; E. Z. 31,8; V. Z. 33,0. Das getrocknete Kraut gab bei der Destillation eine Ausbeute von nur 0,07 % Öl von dunklerer Farbe; $d_{22°}$ 0,930; S. Z. 4,7; E. Z. 40; V. Z. 44,7.

Später werden von demselben Autor[3]) noch drei weitere Öle beschrieben. d 0,927 bis 0,933; α_D — 23° 40′ bis −25° 10′; S. Z. 1,2 bis 3,0; E. Z. 31,8 bis 45,0; E. Z. nach Actlg. 139 und 143. Die Öle waren in 0,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols klar löslich und rochen deutlich nach Cineol, das qualitativ durch die Phosphorsäurereaktion nachgewiesen wurde.

Das Öl, an dem Rabak[4]) eine chemische Untersuchung ausführte, war von derselben Herkunft wie die genannten, es war in einer Ausbeute von 0,26 % erhalten worden und zeigte folgende Konstanten: $d_{24°}$ 0,940, α_D — 24,2°, $n_{D24°}$ 1,4716, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 2,5, E. Z. 25, E. Z. nach Actlg. 139. Aus dem Öl schieden sich beim Stehen 3 % l-Borneol (Smp. 203°; $[\alpha]_D$ — 32°) aus. In freiem Zustand waren wahrscheinlich Caprylsäure und Önanthsäure, verestert Önanthsäure, Valeriansäure sowie Spuren Ameisensäure und Undecylsäure anwesend. Weitere Bestandteile des Öls sind 18 bis 20 % Cineol (Smp. der Jodolverbindung 110 bis 113°) und 8 bis 10 % l-Fenchon (Smp. des Oxims 164 bis 165°). Das Borneol ist im

[1]) Riechstoffindustrie **1926**, 189, 202.
[2]) Pharm. Review **23** (1905), 128.
[3]) Ebenda **24** (1906), 324.
[4]) U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. Nr. 235, S. 21.

ganzen zu 43 % im Öl enthalten, und zwar zu 35,6 % als freies Borneol und zu 6,8 % als Önanthsäureester.

1300. Öl von Artemisia Ludoviciana.

Ebenfalls aus Süd-Dakota stammte das Kraut von *Artemisia Ludoviciana* Nutt., dessen Öl von F. Rabak[1]) dargestellt worden ist. Aus frischem Kraut wurden 0,38 % grünlichgelbes Öl von stark aromatischem Geruch erhalten: $d_{22°}$ 0,929, α_D — 16° 14′, S. Z. 4, E. Z. 10. Drei weitere Öle hatten die Eigenschaften: d 0,929 bis 0,931, α_D — 13° 32′ bis — 17° 20′, S. Z. 0 bis 4,3, E. Z. 10 bis 26, E. Z. nach Actlg. 116 (1 Bestimmung). Das Öl löste sich in 0,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols und gab mit Phosphorsäure die Cineolreaktion.

1301. Öl von Artemisia caudata.

Wie bei den beiden vorhergehenden Ölen, war das Material zur Darstellung des Öls von *Artemisia caudata* Michx. von F. Rabak[1]) in Süd-Dakota gesammelt worden. Das frische Kraut gab bei der Destillation 0,24 % gelbes Öl von süßlichem Geruch, der auf die Anwesenheit von Methylchavicol oder Anethol schließen läßt. $d_{22°}$ 0,920; α_D — 12° 30′; S. Z. 0; E. Z. 17,0. Die Konstanten von drei weiteren Ölen wurden später bestimmt[2]). d 0,8418 bis 0,920; α_D inaktiv bis — 24° 20′; S. Z. 0 bis 20; E. Z. 17 bis 73.

1302. Öl von Artemisia biennis.

Aus dem beinahe verblühten und welken Kraut der in Nordamerika vorkommenden *Artemisia biennis* Willd. destillierte F. Rabak[3]) in einer Ausbeute von 0,03 % ein dunkelbraunrot gefärbtes, süßlich riechendes und schmeckendes Öl von den Eigenschaften: $d_{25°}$ 0,893, $[\alpha]_D$ + 4,39°, $n_{D30°}$ 1,5181, S. Z. 0, E. Z. 16 = 5,6 % Ester $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$, E. Z. nach Actlg. 60 = 17,28 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Es löste sich mit Trübung in 4 Vol. 95 %igen Alkohols und mehr. Vielleicht enthält das Öl Methylchavicol.

---

[1]) Pharm. Review 23 (1905), 128.

[2]) Ebenda 24 (1906), 324.

[3]) Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 283.

1303. Öl von Artemisia serrata.

Auch *Artemisia serrata* Nutt. ist in Nordamerika heimisch. Aus den frischen, blühenden Pflanzen erhielt Rabak[1]) 0,3 % eines rötlichbraunen, außerordentlich bitter schmeckenden Öls: $d_{25°}$ 0,913, $\alpha_D + 6,8°$, $n_{D30°}$ 1,4602, S. Z. 1,6, E. Z. 10 = 3,5 % Ester $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$, E. Z. nach Actlg. 43 = 12,2 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$, löslich in ½ Vol. 80 %igen Alkohols. Wahrscheinlich enthält das Öl Thujon.

1304. Öl von Artemisia variabilis.

Ein Öl, das aus dem blühenden Kraut von *Artemisia variabilis* Ten. in Reggio (Kal.) dargestellt worden war, ist von Schimmel & Co.[2]) untersucht worden. Es war von brauner Farbe und besaß einen an Petitgrainöl erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,9115; $\alpha_D - 9° 20'$; S. Z. 1,7; E. Z. 15,5; E. Z. nach Actlg. 49,1. In Alkohol war das Öl nur unvollkommen löslich, selbst bei Anwendung von absolutem Alkohol wurde die anfangs klare Lösung nach Zusatz von 10 bis 12 Vol. trübe.

Durch Destillation der ganzen (frischen?) Pflanze (in Kalabrien „*Marazzo*" genannt), die in Kalabrien im September nach der Blüte gesammelt worden war, erhielt F. La Face[3]) 0,32 % eines hellbraunen Öls mit folgenden Eigenschaften: d 0,945, $\alpha - 8° 12'$, S. Z. 0,68, V. Z. 7,47, V. Z. nach Actlg. 32,66, löslich in 9 Vol. 85 %igen Alkohols mit Trübung. Das acetylierte Öl zeigte eine schwach grünliche Fluorescenz.

1305. Öl von Artemisia cana.

Interessant durch seinen großen Gehalt an l-Campher ist ein Öl, das Th. Whittelsey[4]) in einer Ausbeute von 1,2 % aus den frischen Zweigen und Blättern einer *Artemisia*-Art, vielleicht *A. cana* Pursh., gewonnen hat. Die stark aromatisch riechende Pflanze, die im Westen Nordamerikas vorkommt, liefert ein Öl mit den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9405, $\alpha_D - 19,09°$, $n_{D20°}$ 1,4702, S. Z. 4,1 bis 4,2, V. Z. 22,7 bis 23,9, V. Z. nach Actlg. 110,3 bis

[1]) Midland Drugg. and pharm. Review **45** (1911), 283.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 79.
[3]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **4** (1922), 64.
[4]) Wallach-Festschrift (Göttingen 1909, Vandenhoeck & Ruprecht) 668.

111,8. Es wurde durch Destillation in drei Teile zerlegt: I. 185 bis 191°, II. 191 bis 197°, III. 197 bis 203°. Fraktion III bestand zum größten Teil aus l-Campher (Smp. 174 bis 175°; Smp. des Oxims 119 bis 120°). Der Campher scheidet sich schon aus dem ursprünglichen Öl beim Stehen in einer Kältemischung aus; er kommt zu wenigstens 44,5 % im Öl vor, wie durch die Bestimmung als Semicarbazon (Smp. 235 bis 236°) ermittelt wurde.

1306. Öl von Artemisia lavandulaefolia.

Im Botanischen Institut in Buitenzorg ist das Öl einer im Tenggergebirge (Java) wild wachsenden Pflanze, die als *Artemisia lavandulaefolia* bezeichnet wurde[1]), untersucht worden. Nach einer späteren Mitteilung[2]) ist es jedoch zweifelhaft, ob das Öl wirklich von dieser Pflanze herrührt. d_{26° 0,924; $\alpha_D - 7°32'$; beim Abkühlen wurde das Öl größtenteils fest. Der feste Körper, der sich auch auf Zusatz von Petroläther abscheidet, schmilzt bei 32,5 bis 33°, enthält eine Methoxylgruppe, nimmt drei Moleküle Brom auf und ist wahrscheinlich nach der Formel $C_{12}H_{14}O_3$ zusammengesetzt. Als man die Substanz während einiger Stunden mit Kalilauge erhitzte, wurden zwei Moleküle Kaliumhydroxyd verbraucht. Sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging ein nach Amylacetat riechender Körper, vielleicht Methylheptenon, über. Mit Jod und Kalilauge gab das Destillat eine starke Jodoformreaktion. Nach dem Ansäuern destillierte n-Buttersäure über. Wahrscheinlich liegt in dem festen Körper der Methylester einer unbeständigen Säure vor.

1307. Öl von Artemisia coerulescens.

Aus dem Kraut der an den Küsten des mittelländischen und zum Teil auch atlantischen Meeres vorkommenden *Artemisia coerulescens* L., von der ihnen unter der Bezeichnung „*Erba Santa Maria*“[3]) eine Probe aus Turin zugegangen war,

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1907**, 66.

[2]) Ebenda **1910**, 55.

[3]) Unter *Herva de Santa Maria* versteht man in Brasilien das Kraut von *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminthicum* Gray und von var. *Sancta Maria* (Vellozo) A. Chevalier.

haben Schimmel & Co.[1]) in einer Ausbeute von 0,24 % ein Öl erhalten, das im Geruch eine gewisse Ähnlichkeit mit Ysopöl hatte, aber gleichzeitig auch etwas an Ambra erinnerte. Bei Zimmertemperatur bildet es eine bräunliche, mit Kristallen durchsetzte, butterartige Masse, die erst zwischen 35 und 40° zu einer hellbraunen Flüssigkeit geschmolzen war. Von Konstanten wurden ermittelt: $d_{40°}$ 0,9179, α_D — 5° 50′, S. Z. 11,3, E. Z. 42,0, unlöslich in 80 %igem Alkohol, löslich in jedem Vol. 90 %igen Alkohols unter Abscheidung von fester Substanz. Die aus dem Öl isolierten Kristalle bildeten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol feine, weiße, geruchlose Nadeln, die bei 108° schmolzen; auf ihre chemische Natur hin sind sie noch nicht näher untersucht worden.

1308. Öl von Artemisia tridentata.

Wie bekannt, wird Eucalyptusöl in Australien in enormen Mengen im Hüttenbetrieb als Flotationsöl verwendet. Auch das Öl von *Artemisia tridentata* Nutt.[2]) ist, wie M. Adams[3]) gelegentlich einer Untersuchung verschiedener ätherischer Öle im Laboratorium der Universität Nevada gefunden hat, zu Flotationszwecken sehr geeignet. Die Pflanze findet sich weit verbreitet im Westen, besonders im westlichen Missouri. Die Gewinnung des Öls erfolgt durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf; die Ausbeute beträgt je nach der Jahreszeit 0,4 bis 1,0 %. Das rohe Öl ist von dunkler Farbe; bei nochmaliger Dampfdestillation ist es zuerst farblos und wird beim Stehen strohgelb. Über die sonstigen physikalischen Eigenschaften werden zwar Angaben gemacht, leider aber werden sie im Referat nicht erwähnt. Das Öl enthält kleine Mengen von α-Pinen und β-Pinen, die Hauptmenge des Öls hat einen campherähnlichen Geruch.

G. H. Clevenger[4]) berichtet über die in den letzten Jahren von mehreren Seiten durchgeführten Versuche zur Gewinnung

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 103.

[2]) Die Pflanze wird im Referat als Salbei oder auch schwarzer Salbei bezeichnet. „Black sage" wird in Amerika auch die Labiate *Ramona stachyoides* genannt.

[3]) Bll. Am. Min. Eng. **1916**, 1683; Zeitschr. f. angew. Chem. **30** (1917), II. 129.

[4]) Bll. Am. Min. Eng. **1916**, 1685; Zeitschr. f. angew. Chem. **30** (1917), II. 129.

des Öls verschiedener Salbeiarten *(Artemisia?)* und zur Prüfung des Öls auf seine Verwendbarkeit zur Flotation. Das aus dem „schwarzen Salbei" gewonnene Öl hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Eucalyptusöl von dem australischen *Eucalyptus amygdalina.* Eine größere Menge des aus *Artemisia tridentata* gewonnenen Öls wurde in einige Fraktionen zerlegt, die auf ihre Brauchbarkeit für die Flotation verschiedener Mineralien, wie Bleiglanz, Pyrit usw. untersucht wurden.

1309. Öl von Artemisia tridenta typica.

Durch Wasserdampfdestillation der Blätter, Blüten und kleinen Zweige von *Artemisia tridenta*[1]) *typica,* einer bei Reno (Nevada) vorkommenden Composite, gewannen M. Adams und R. Billinghurst[2]) 0,92 % eines grünen, streng und charakteristisch riechenden und nach Campher schmeckenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{18° 0,9052, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 8,54°, n_{D20° 1,4680, Jodzahl (Hübl) 168,0. Die Dämpfe des Öls reizten zu Tränen. Der Ölgehalt der Blätter und Spitzen erhöhte sich von 0,3 % im Frühling auf 0,9 % im Spätsommer.

1310. Öl von Artemisia glutinosa.

Über das ätherische Öl der in Murcia, Spanien, wachsenden *Artemisia glutinosa* Gay (Gray?) berichtet C. T. Bennett[3]). Das Öl hatte einen angenehmen, aromatischen Geruch, der an ein Gemisch von Salbei-, Rosmarin- und Spiköl erinnerte, und folgende Konstanten: d 0,937, α_D + 24°, n_{D20° 1,4780, löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols (mit mehr Alkohol Trübung), Ester (als Bornylacetat berechnet) 6,3 %, Gesamtalkohol (als Borneol berechnet) 17,5 %, Phenole 8 %, Aldehyde und Ketone 18 %.

Von dem Öl, das bei 175° zu sieden begann, destillierten 52 % unter 200° über. Es bestand zum größten Teil aus Terpenen, wahrscheinlich aus Terpinen oder Dipenten; Pinen war nicht vorhanden. Die Phenole gaben mit Eisenchlorid eine violette

[1]) Im Index Kewensis wird eine *Artemisia tridenta* nicht aufgeführt.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 49 (1927), 2895.
[3]) Perfum. Record 11 (1920), 286.

Färbung. Thujon konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen wurde eine kleine Menge eines wohlriechenden Aldehydes isoliert.

1311. Öl von Artemisia selegensis.

Das ätherische Öl von *Artemisia selegensis* Turcz. (anscheinend aus einem Kraute französischen Ursprungs) hatte nach Defillon[1]) folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9328, $\alpha_{D20°}$ —9°, $n_{D20°}$ 1,4713, S. Z. 6,5, E. Z. 13,9, E. Z. nach Actlg. 117,32. Die Farbe war hellbraun, der Geruch angenehm und sehr verschieden von dem des Beifußöls. Das Öl enthielt 30 % freie Alkohole und 4 % eines Ketons, wahrscheinlich Thujon. Die Ausbeute an Öl betrug 0,096 %.

Ferner stellte der Autor fest, daß *Artemisia selegensis* identisch mit *Artemisia verlotorum* Lam. ist, deren Vorkommen man zum ersten Mal 1873 in Frankreich beobachtete, und deren Identität mit der von Turczaninow auf der Insel des Baikalsees Selenga[2]), in Sibirien und Transbaikalien gefundenen *Artemisia selegensis* erst später erkannt wurde. Seit 1875 hat sich die Pflanze in Frankreich, Algerien und Italien rasch verbreitet. Von dem Beifuß, *Artemisia vulgaris* L., unterscheidet sich *Artemisia selegensis* durch ihren angenehmen und durchdringenden Geruch und ihre späte Blütezeit. Das Öl hatte abortive, aber keine wurmwidrigen Eigenschaften.

1312. Öl von Artemisia camphorata.

Artemisia camphorata Vill. ist eine in Italien wie im ganzen Mittelmeergebiet verbreitete, 30 bis 60 cm hoch werdende Composite, die von September bis Oktober blüht und stark nach Campher riecht. Die in Italien in der Volksmedizin als Emmenagogum und Tonicum häufig gebrauchte Pflanze ist unter folgenden Namen bekannt: in Ligurien als *Canfora* oder *Erba canfora,* in der Lombardei als *Ambrògn,* in Emilia als *Medegh salvadegh,* in den Marken als *Erba regina,* in den Abruzzen als *Jerva canfora,* auf Sizilien als *Assinziu di Madunia,* in Kampanien als

[1]) Parfum. moderne 15 (1922), 152.

[2]) In Ritters Geographisch-Statistischem Lexikon und in Scobels Geographischem Handbuch wird eine Insel dieses Namens nicht genannt. Der Fluß Selenga mündet von Süden in den Baikalsee.

Canfora. Allgemein heißt die Pflanze beim Volk auch *Abrotanum,* ebenso wie die ganz verschiedene Art *Artemisia abrotanum* L. In den Ligurischen Alpen verwenden einige Destillateure das Kraut von *Artemisia camphorata,* um bei der Lavendelöldestillation[1]) das Rohmaterial zu strecken.

Aus dem frischen, bei Castelvittorio und Pigna Anfang Oktober gesammelten Kraut gewann P. Rovesti[2]) durch Wasserdestillation über freiem Feuer etwa 0,24 % eines schwach olivgrün gefärbten, nach Campher riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ 0,9324, $[\alpha]_{D20^\circ}$ − 4,84°, S. Z. 2,4, E. Z. 41,01, E. Z. nach Actlg. 174,4, E. Z. nach Hydrierung und Acetylierung 182,82, Ester als $C_{12}H_{20}O_2$ 14,36 %, freie Alkohole als $C_{10}H_{18}O$ 40,78 %, gebundene Alkohole 11,28 %, Ketone als $C_{10}H_{16}O$ 3,86 %, löslich in 2,2 Vol. 75 %igen Alkohols. Durch Natriumbisulfit wurden 5 % des Öls gebunden. Der Phenolgehalt betrug etwa 14 %.

Aus der Untersuchung ging hervor, daß in dem Öl folgende Verbindungen enthalten waren: Cineol (etwa 17 %, Resorcinmethode), Thujylalkohol (etwa 40 % frei und 12 % verestert; Sdp. 211 bis 213°; Überführung in Thujon, Oxim, Smp. 51°), Thujon (3 bis 4 %; Oxim, Smp. 48°), ein noch nicht charakterisiertes Phenol, Essigsäure und Valeriansäure als Ester (Bariumsalze), Phellandren (Nitrit, Smp. 107°)[3]), Spuren von Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd (Farbreaktionen).

1313. Gouftöl.

Durch Destillation einer auf den Hochebenen Algeriens wachsenden Pflanze hat man ein hellgelbes, im Geruch an Terpentin und Mastix erinnerndes Öl, „Gouftöl", gewonnen. Wie später von E. G. und A. Camus[4]) festgestellt wurde, ist die Stammpflanze *Artemisia campestris* L. var. *odoratissima* Desf. Das Öl ist zuerst von P. Jeancard und C. Satie[5]) untersucht

[1]) Siehe bei Lavendelöl, S. 650.

[2]) Profumi italici 4 (1926), 81.

[3]) Nicht Nitrosochlorid, wie in der Originalarbeit — wohl versehentlich — steht.

[4]) Bull. Roure-Bertrand Fils April **1920**, 27.

[5]) Bull. Soc. chim. **31** (1904), 478.

worden. $d_{9,5°}$ 0,8720; α_D — 15° 20′; S. Z. 1,12; E. Z. 14; E. Z. nach Actlg. 42. Der Siedepunkt lag um 170°; in den unter 170° siedenden Teilen schien α-Pinen enthalten zu sein; Schmelzpunkt des Nitrosochlorids 103°. Aus den höher siedenden Fraktionen wurden mit Phthalsäureanhydrid einige Tropfen eines nach Geraniol riechenden Alkohols isoliert.

Mit demselben Öl, das sich nach mehrjährigem Aufbewahren fast gar nicht verändert hatte, haben sich dann Roure-Bertrand Fils[1]) eingehender beschäftigt. Es zeigte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8763, $\alpha_{D15°}$ — 16° 24′, bei 15° löslich in 0,5 Vol. 96 %igen Alkohols, bei weiterer Zugabe von Alkohol starke Trübung, S. Z. 0,94, E. Z. 29,87, V. Z. 30,81, E. Z. nach Actlg. 41,07, Gesamtalkohol (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 11,65 %, freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 3,44 %. Durch Destillation des Öls mit Wasserdampf wurden 80 % eines farblosen Öls mit folgenden Eigenschaften gewonnen: $d_{17°}$ 0,8524, $\alpha_{D17°}$ — 17° 44′, löslich in 1 Vol. 96 %igen und in 16 Vol. 80 %igen Alkohols, weitere Zugabe von Alkohol verursachte keine Trübung, S. Z. 0, E. Z. 9,33, V. Z. 9,33, E. Z. nach Actlg. 39,20, Gesamtalkohol (berechnet als $C_{10}H_{18}O$) 11,11 %, freier Alkohol 8,45 %. Das Destillat lieferte bei gewöhnlichem Druck die Fraktionen: 1. unter 105°, 10 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,8539, $\alpha_{D15°}$ — 19° 48′; 2. 165 bis 170°, 8 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,8539, $\alpha_{D15°}$ — 17° 52′; 3. 170 bis 175°, 2 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,8530, $\alpha_{D15°}$ — 15°; Rückstand 5 g. In den beiden ersten Fraktionen waren l-α-Pinen und wahrscheinlich β-Pinen vorhanden. Die Oxydation der letzten Fraktion mit Chromsäuremischung rief deutlich den Geruch nach Citral hervor; demnach war Geraniol zugegen.

1314. Öl von Artemisia brevifolia.

Bei der Gewinnung von Santonin aus den Blütenköpfen von *Artemisia brevifolia* Wall. erhielten T. und H. Smith[2]) unter anderm auch geringe Mengen von l-Campher (Smp. 177°; $[\alpha]_D$ —44°; Monobromid, Smp. 76°) und ein nach Terpenen riechendes flüssiges ätherisches Öl. Es siedete, nachdem man es durch Ausfrieren vom größten Teil des Camphers befreit hatte, zwischen 110 und 180° (Druck?) und zeigte die Dichte 0,950.

[1]) Bull. Roure-Bertrand Fils April 1920, 27.
[2]) Pharmaceutical Journ. 119 (1927), 688.

1315. Artemisiaöle, verschiedene.[1])

L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[2]) gewannen durch Wasserdampfdestillation die ätherischen Öle folgender in Rußland wachsender *Artemisia*-Arten:

Pflanze	Herkunft	Ölausbeute in %	$d_{4°}^{20°}$	$d_{15°}^{15°}$	d	α_D	$n_{D20°}$	löslich in	S.Z.	E.Z.	E.Z. n. Actlg.
Artemisia austriaca Jacq.	Saratow	0,4–0,5	0,9165 bis 0,9319	—	—	—0,98 bis 4,5°	1,4712 bis 1,4755	0,5 Vol. 80 %ig. Alkohol	1,49 bis 6,33	36,5 bis 50,57	93,52 bis 119,1
— *gracilis* L'Hérit.	Saratow	0,13	—	0,8895 bis 0,8905	—	—7,0 bis —8,81°	1,4725	—	0,75 bis 0,93	11,1 bis 13,14	39,57 bis 41,73
— *inodora* (Bieb.)	Astrachan	—	0,8802	—		—15,05°	1,4825	0,2 Vol. 90 %ig. Alkohol	4,05	19,76	66,97
— *pauciflora* Web.	Stalingrad	0,54	—	—	0,9199	8,02°	1,4673	0,5 Vol. 80 %ig. Alkohol	4,66	57,45	63,81
— *procera* Willd.	Saratow	0,32	0,9214	0,9166	—	—9,30°	1,8692 (?)	0,5 Vol. 80 %ig. Alkohol	0,74 bis 1,32	20,41 bis 29,81	55,72 bis 72,58
— *scoparia* W. K.	—	0,50	0,9130	—	—	—	>1,49	0,5 Vol. 90 %ig. Alkohol	3,32	14,9	43,45

1316. Pestwurzöl.

Die frische Wurzel der Pestwurz, *Petasites officinalis* Moench, gibt bei der Destillation etwa 0,1 % ätherisches Öl, das sich selbst in 10 Vol. 90 %igen Alkohols nicht klar löst. $d_{15°}$ 0,944; $\alpha_D + 2° 18'$[3]).

1317. Feuerkrautöl.

Erechthites hieracifolia Raf. ist eine in Nordamerika, von Canada, bis nach Louisiana und Nebraska[4]) häufig auf niedergebrannten Waldstrecken wachsende Pflanze, die deshalb den

[1]) In den Blütenköpfen von *Artemisia afra* Jaqu. fand J. A. Goodson (Chem. Zentralbl. **1922**, III. 926) — neben einem Wachsester (wahrscheinlich Cerylcerotat), Scopoletin und Quebrachit — Campher und Triakontan (Smp. 66°).

[2]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands 5 (1928), 157.

[3]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[4]) A. Henkel, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. Nr. 219, S. 43.

Namen „Fireweed“ oder Feuerkraut führt. Dieselbe Bezeichnung führen aber nicht weniger als sechs verschiedene wildwachsende Pflanzen, weshalb ein reines, aus *Erechthites* destilliertes Öl selten im Handel anzutreffen ist[1].

Das ätherische Öl hat nach A. M. Todd[2]) das spez. Gewicht 0,845 bis 0,855, nach F. B. Power[3]) 0,838 bei 18,5°. Es ist rechts- oder linksdrehend, $\alpha_D - 2$ bis $+2°$[3]), nach Todd bis $+4°$.

Die Hauptmasse des Öls besteht nach F. Beilstein und E. Wiegand[4]) aus einem bei 175° siedenden Terpen vom spez. Gewicht 0,838 bei 18,5°, das ein Mol. Salzsäure absorbiert, ohne eine kristallinische Verbindung abzuscheiden. Das von 240 bis 310° Übergehende entspricht ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}$.

Die oberhalb 190° siedenden Anteile sind nach Power lediglich als durch das Sieden entstandene Polymerisationsprodukte anzusehen.

1318. Arnicablütenöl.

Herkunft. Die Blüten von *Arnica montana* L. geben bei der Destillation eine geringe Menge, nämlich 0,04 bis 0,14 % Öl.

Eigenschaften. Arnicablütenöl hat eine rötlichgelbe bis braune Farbe und einen starken, aromatischen Geruch und Geschmack. Bei mittlerer Temperatur bildet es gewöhnlich eine butterartige Masse, die bei etwa 20 bis 33° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmilzt. $d_{30°}$ 0,891 bis 0,922; S. Z. 62,5 bis 127,3; E. Z. 22,5 bis 32,2; E. Z. nach Actlg. 58,8 und 81,2 (2 Bestimmungen).

In Alkohol ist das Öl sehr schlecht löslich, selbst mit absolutem Alkohol werden höchstens im Anfang klare Lösungen erhalten[5]).

Zusammensetzung. Das Öl selbst ist noch nicht untersucht worden. Im Petrolätherauszug der Blüten fand B. Börner[6]) Laurin- und Palmitinsäure sowie Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Da diese drei Körper sämtlich mit Wasserdämpfen

---

[1]) L. F. Kebler u. G. R. Pancoast, Americ. Journ. Pharm. **75** (1903), 216.
[2]) Ebenda **59** (1887), 302.
[3]) Pharm. Rundsch. (New York) **5** (1887), 201.
[4]) Berl. Berichte **15** (1882), 2854.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 22; **1925**, 5.
[6]) Inaug.-Dissertation. Erlangen 1892.

flüchtig sind, so müssen sie auch in dem Öl enthalten sein und sind ohne Zweifel die Ursache für das Erstarren des Öls. Schimmel & Co. isolierten aus dem Öl eine Säure vom Smp. 61°.

Nach den Untersuchungen von Klobb, Garnier und Ehrwein[1]) ist in den Arnicablüten ein bei 62° schmelzendes Paraffin $C_{30}H_{62}$ enthalten, das jedenfalls auch einen Bestandteil des Öls bildet.

1319. Arnicawurzelöl.

Herkunft und Eigenschaften. Arnicawurzelöl wird aus der frisch getrockneten Wurzel von *Arnica montana* L. in einer Ausbeute von 0,5 bis 1,5 % erhalten. Es ist anfangs von hellgelber Farbe, wird im Alter dunkler, hat einen an Rettich erinnernden Geruch und einen scharfen, aromatischen Geschmack. $d_{15°}$ 0,982 bis 1,00; α_D + 0° 25′ bis — 2° 38′; $n_{D20°}$ 1,507 bis 1,509; S. Z. 2 bis 10; E. Z. 56 bis 100; E. Z. nach Actlg. 82,1 (1 Bestimmung); löslich in 7 bis 12 Vol. 80 %igen Alkohols und in 0,5 bis 6 Vol. 90 %igen Alkohols, in beiden Fällen manchmal mit Trübung[2]).

Zusammensetzung. Das Arnicawurzelöl ist zuerst von G. F. Walz[3]) untersucht worden, der als Hauptbestandteil Capronsäurehexylester, $C_{12}H_{24}O_2$, und in den Destillationswässern Capron- und Caprylsäure gefunden zu haben glaubte. Zu ganz andern Resultaten gelangte O. Sigel[4]). Dieser wies im Destillationswasser Isobuttersäure nach; daneben war sehr wenig Ameisensäure sowie eine kleine Menge einer Säure vorhanden, deren Silbersalz bei der Analyse auf Angelicasäure oder Baldriansäure stimmende Zahlen gab.

Das Öl siedete unter Zersetzung von 214 bis 263° und hinterließ als Rückstand eine braune, harzige Masse.

Zur Untersuchung der einzelnen Bestandteile wurde das Öl mit alkoholischem Kali verseift. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde durch Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure ein von 224 bis 225° siedendes Phenol vom spez. Gewicht 1,015 bei 12° abgeschieden, dessen Elementaranalyse zur Formel $C_8H_{10}O$ führte.

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 940.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 22.

[3]) Neues Jahrbuch der Pharmacie 15 (1861), 329. — Arch. der Pharm. 158 (1861), 1. — Jahresber. d. Chem. 1861, 752.

[4]) Liebigs Annalen 170 (1873), 345.

Sigel erklärte deshalb den Körper für Phlorol (Äthylphenol), ohne jedoch weitere Beweise für diese Annahme beizubringen. Der Äthyläther des neuen Phenols ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, dem spez. Gewicht 0,9323 bei 18° und dem Sdp. 215 bis 217°.

In der alkalischen Verseifungsflüssigkeit war außer diesem Phenol Isobuttersäure vorhanden. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß im ursprünglichem Öl der Phlorolisobuttersäureester enthalten ist.

Das aus der alkoholischen Kalilösung mit Wasser abgeschiedene Öl siedete zwischen 224 und 245° und gab bei der Oxydation mit Chromsäure Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr wurde Methyljodid, Thymohydrochinon, $C_{10}H_{14}O_2$, sowie ein Phenol vom Sdp. 225 bis 226° und der Zusammensetzung eines Phlorols, $C_8H_{10}O$, erhalten. Man muß hieraus auf die Gegenwart von Thymohydrochinonmethyläther und Phlorolmethyläther im Arnicawurzelöl schließen.

Nach der Untersuchung von Sigel besteht das Arnicawurzelöl zum fünften Teil aus Isobuttersäurephlorylester, die übrigen vier Fünftel bilden der Methyläther des Thymohyrochinons sowie der in geringer Menge anwesende Methyläther eines Phlorols.

I. Kondakow[1]) isolierte aus dem Öl einen ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 176 bis 180°, einen festen Körper vom Smp. 69° und eine schwefelhaltige Verbindung. Die Anwesenheit der von Sigel aufgefundenen Bestandteile, Isobutyrylphlorol und Dimethylthymohydrochinon, konnte er bestätigen.

1320. Öl von Dimorphoteca Ecklonis.

Das in *Dimorphoteca Ecklonis* DC., einer südafrikanischen Composite, enthaltene Blausäureglukosid ist nach L. Rosenthaler[2]) identisch mit Linamarin $(CH_3)_2C\begin{smallmatrix}\diagup CN \\ \diagdown C_6H_{11}O_5\end{smallmatrix}$. Die Blätter der Pflanze enthielten 1,247 %, die grünen Stengel 0,374 %, ältere braune Stengel 0,143 % und die Blütenköpfchen 0,826 % Blausäure, die fast ausschließlich durch Spaltung des Linamarins gewonnen wurde.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 79 (1909), 505.
[2]) Schweizer Apotheker-Ztg. 1922, Nr. 18.

1321. Öl von Calendula officinalis.

Nach J. Tielke[1]) enthalten die trocknen Blüten von *Calendula officinalis* L. 0,02 % Öl, über dessen Eigenschaften nichts bekannt ist.

1322. Öl von Sphenogyne abrotanifolia.

Bei der Dampfdestillation der Blätter von *Sphenogyne abrotanifolia* R. Br., einer in den Gebirgen in Paarl (Südafrika) vorkommenden Composite, gewann J. P. J. du Plessis[2]) 0,58 % eines stark nach Terpenen riechenden ätherischen Öls mit der Dichte 0,914 (t?).

1323. Eberwurzöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die Wurzel von *Carlina acaulis* L. (Eberwurz) gibt bei der Destillation[3]) 1,4 bis 2,1 % eines hell- bis dunkelbraunen Öls von narkotischem, etwas an *Foenum graecum* erinnerndem Geruch. d_{15° 1,032 bis 1,037; α_D —3° 30′ bis —7° 5′; n_{D20° 1,5567 bis 1,5696; S.Z. 1,1 bis 2,5; E.Z. 4,3 bis 7,5; E.Z. nach Actlg. 13,1 bis 24,3; löslich in 4 bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols. Manchmal scheiden sich aus dem Öl in der Kälte kristallinische Blättchen[4]) von Palmitinsäure ab.

Zusammensetzung. Wie F. W. Semmler[5]) gezeigt hat, enthält das Carlinaöl 12 bis 15 % eines monocyclischen Sesquiterpens, das er Carlinen nannte. $d_{22.8^\circ}$ 0,8733; n_D 1,492; Sdp. 250 bis 253° (760 mm), 139 bis 141° (20 mm).

Aus den hochsiedenden Anteilen des Öls schied sich Palmitinsäure (Smp. 62°) ab.

Den Hauptbestandteil des Eberwurzöls bildet das Carlinaoxyd $C_{13}H_{10}O$ (Sdp. 167 bis 168° bei 20 mm; $d_{17^\circ}^{17^\circ}$ 1,066; n_D 1,586; α_D ± 0). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab das Oxyd große Mengen Benzoesäure, und die Reduktion mit Natrium und Alkohol führte zu der Tetrahydroverbindung $C_{13}H_{14}O$, die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu γ-Phenylbuttersäure

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. 63 (1891), 477; Jahresber. f. Pharm. 1891, 60.

[2]) The South African Journ. of Science 20 (1923), 256. Nach Rev. internat. de Renseignements agricoles 2 (1924), 130.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 44; 1928, 24.

[4]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. 17 (1907), 275.

[5]) Chem.-Ztg. 13 (1889), 1158; Berl. Berichte 39 (1906), 726.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Smp. 52°) abgebaut wurde. In dem wegoxydierten Rest vermutete Semmler nach den Eigenschaften der Tetrahydroverbindung den Furanring. Der Körper $C_{13}H_{14}O$

$$
\begin{array}{rl}
 & HC\text{—}CH \\
 & \;\;\| \quad\;\; \| \\
C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot & \!\!C \quad\;\; CH \\
 & \;\;\diagdown O \diagup
\end{array}
$$

hätte dann ein 1-Phenyl-3-α-furylpropan sein müssen. Eine daraufhin unternommene Synthese dieser Verbindung bestätigte die Vermutung und bewies die Identität beider Körper. Sie wurde durch Kondensation von Acetophenon und Furfurol mittels Kalilauge und darauffolgende Reduktion des Kondensationsprodukts ausgeführt:

$$
\begin{array}{rlcrl}
 & HC\text{—}CH & & & HC\text{—}CH \\
 & \;\;\| \quad\;\; \| & & & \;\;\| \quad\;\; \| \\
C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + OHC \cdot & \!\!C \quad\;\; CH & \rightarrow & C_6H_5 \cdot CO \cdot CH = CH \cdot & \!\!C \quad\;\; CH \quad \rightarrow \\
 & \;\;\diagdown O \diagup & & & \;\;\diagdown O \diagup
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{rlcrl}
 & HC\text{—}CH & & & HC\text{—}CH \\
 & \;\;\| \quad\;\; \| & & & \;\;\| \quad\;\; \| \\
C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot & \!\!C \quad\;\; CH & \rightarrow & C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot & \!\!C \quad\;\; CH. \\
 & \;\;\diagdown O \diagup & & & \;\;\diagdown O \diagup
\end{array}
$$

Wenn nun dem Tetrahydrocarlinaoxyd die letzte Formel zukommt, so wird die Konstitution des Carlinaoxyds durch eine der drei folgenden ausgedrückt:

$$
\begin{array}{rl}
 & HC\text{—}CH \\
 & \;\;\| \quad\;\; \| \\
C_6H_5 \cdot C{:}C{:}C\text{—} & \!\!C \quad\;\; CH \\
\;\;H \quad\;\; H \quad & \;\;\diagdown O \diagup
\end{array}
\qquad
\begin{array}{rl}
 & HC\text{—}CH \\
 & \;\;\| \quad\;\; \| \\
C_6H_5 \cdot C \;\; C\text{—}C\text{—} & \!\!C \quad\;\; CH \\
H_2 & \;\;\diagdown O \diagup
\end{array}
\qquad
\begin{array}{rl}
 & HC\text{—}CH \\
 & \;\;\| \quad\;\; \| \\
C_6H_5 \cdot C \cdot C \;\; C \cdot & \!\!C \quad\;\; CH \\
H_2 & \;\;\diagdown O \diagup
\end{array}
$$

Um zwischen den drei Formeln die Entscheidung zu treffen, versuchten F. W. Semmler und E. Ascher[1]), das Carlinaoxyd synthetisch herzustellen, was aber nicht gelang. Es konnte aber das Dihydrocarlinaoxyd gewonnen werden, dessen Eigenschaften in der Mitte zwischen denen des Carlinaoxyds und des Tetrahydrocarlinaoxyds liegen.

Durch den Nachweis, daß der Hauptbestandteil des Eberwurzöls aus einem Furanderivat besteht, ist die bisherige Annahme, daß das Furfurol der ätherischen Öle seine Entstehung der Zersetzung einer zu den Kohlehydraten gehörigen Verbindung verdanke, nach Semmler insofern einzuschränken, als

---

[1]) Berl. Berichte 42 (1909), 2355.

auch ein Teil des Furfurols von Verbindungen der Art des Carlinaoxyds stammen kann.

Nach J. Gadamer und T. Amenomiya[1]) enthält das Öl eine Spur eines sich mit Eisenchlorid orange färbenden Phenols.

1324. Klettenöl.

Arctium lappa L., die große Klette, enthält sowohl in der Wurzel wie in den Blättern ätherisches Öl[2]). Das Öl der Wurzel ist in einer Ausbeute von 0,065 bis 0,176 % erhalten worden. Es erstarrt bei niedriger Temperatur. $d_{22°}$ 0,8925; $d_{35°}$ 0,8808; $d_{25°}$ 0,9695; $\alpha_{D30°}$ + 1,24°; S. Z. 13,5 bis 109; V. Z. 109 bis 236,6. Der einzige nachgewiesene Bestandteil ist Palmitinsäure (Smp. 62°; Silbersalz).

Die trocknen Blätter gaben bei der Destillation 0,0285 % eines dunkelbraunen Öls. $d_{20°}$ 0,9562; α_D schwach rechts; S. Z. 76; V. Z. 91,5. Es scheint auch Palmitinsäure zu enthalten.

1325. Costuswurzelöl.

Herkunft. Die in der Parfümerie verwendete, durch einen eigentümlichen Geruch ausgezeichnete Costuswurzel kommt von *Saussurea lappa* Clarke (*Aplotaxis lappa* Decaisne; *A. auriculata* DC.; *Aucklandia costus* Falconer). Sie darf nicht mit der geruchlosen Wurzel der zu den Scitamineen gehörigen *Costus speciosus* Smith. verwechselt werden, die als Nahrungsmittel dient und die, wie Kartoffeln gekocht, gegessen wird[3]).

Saussurea lappa, eine große, kräftige, krautige Pflanze, ist im nordwestlichen Teil des Himalayagebirges einheimisch und wächst dort in Höhen von 7000 bis 13000 Fuß. Die Wurzel kommt im Herbst zur vollen Entwicklung und wird im September und Oktober gesammelt. In Kaschmir sollen jährlich 2 Millionen Pfund der Wurzel geerntet werden. Sie werden hauptsächlich gebraucht, um die in Kaschmir hergestellten Schals vor Insekten zu schützen[4]). In enormen Quantitäten wird der Costus nach

[1]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 44.
[2]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **18** (1903), 744; **19** (1904), 557.
[3]) D. Hooper, The Agricultural Ledger **1906**, Nr. 2, S. 69.
[4]) Sawer, Odorographia. 1892. Bd. I, S. 109.

China exportiert, wo er als *„Putchuk“* zu Räucherungen Verwendung findet[1]). Bei der Destillation der Costuswurzel erhält man 0,3 bis 1 % ätherisches Öl, in einem Fall sind sogar 2,78 % festgestellt worden[2]). S. Ghosh, N. R. Chatterjee und A. Dutta[3]) gewannen bei der Dampfdestillation 1,5 % Öl.

Eigenschaften. Costuswurzelöl ist dickflüssig und von hellgelber bis brauner Farbe[4]). Der Geruch erinnert zuerst an Alant[5]), später kommt ein angenehm veilchenartiger Duft zum Vorschein. Das Öl aus alten Wurzeln ist manchmal mit einem unangenehmen Bocksgeruch behaftet. d_{15° 0,940 bis 1,009; α_D + 13 bis + 27° (einmal wurde bei einem Öl aus Madraswurzel + 47° 15′ beobachtet); S. Z. 8 bis 36; E. Z. 55 bis 114. Beim Erwärmen der Verseifungslauge tritt durch Lactonrückbildung Alkaliabspaltung ein, wodurch die Esterzahl erheblich (auf 18 bis 45) zurückgeht. E. Z. nach Actlg. 105 bis 162; löslich in 90 %igem Alkohol zuerst klar, später, bei etwa 2 bis 5 Vol. des Lösungsmittels, tritt Opalescenz bis Trübung (Paraffin) ein, die auch meist mit größeren Mengen 95 %igen Alkohols zu beobachten ist. In 5 %iger Natronlauge lösen sich 33 bis 52 % (Säuren und Lactone).

Zwei Öle aus Wurzeln, die aus Punjab stammten, waren bei gewöhnlicher Temperatur halbfest bis fest und mit Naphthalinkristallen (siehe unter Zusammensetzung) durchsetzt[6]).

Zusammensetzung. Das Öl ist von F. W. Semmler und J. Feldstein[7]) eingehend untersucht worden. Das Verhalten des Öls gegen Natronlauge ließ ein Lacton vermuten. Tatsächlich wurde auch in einer Fraktion vom Sdp. 200 bis 210° (11 mm) (d_{21° 1,0749; α_D + 38°; n_D 1,53103) ein solches nach-

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl. 1891. S. 481. — Guibourt, Histoire des drogues simples. 1869. Bd. 3, S. 25. — G. Watt, The commercial products of India. London 1908, S. 980. — E. M. Holmes, Chemist and Druggist **100** (1924), 413; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 17.

[2]) D. Hooper, Board of scientific advice for India **1911** bis **1912**, 31.

[3]) Journ. Indian chem. Soc. **6** (1929), 517; Chem. Zentralbl. **1929**, II. 3229.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 42.

[5]) Alantwurzel wurde schon im Altertum zur Verfälschung des Costus benutzt.

[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[7]) Berl. Berichte **47** (1914), 2433, 2687.

gewiesen, das zur Reinigung in die entsprechende Oxysäure übergeführt wurde, deren Methylester beim Kochen das Costuslacton genannte Lacton zurückbildete. Es ist nach der Formel $C_{15}H_{20}O_2$ zusammengesetzt und siedet bei 205 bis 211° (13 mm): $d_{21°}$ 1,0891, $\alpha_D + 28°$, n_D 1,53043, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{20}O_2/_2$ 65,91, gef. 65,85. Das Costuslacton ist bicyclisch und zweifach ungesättigt.

Eine Fraktion vom Sdp. 190 bis 200° (11 mm) ($d_{21°}$ 1,0501; $\alpha_D + 44°$; n_D 1,52703) enthielt eine doppelt ungesättigte bicyclische Säure $C_{15}H_{22}O_2$, die Costussäure, die nach dem Reinigen über ihr Silbersalz folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. 200 bis 205° (11 mm), $d_{21°}$ 1,0508, $\alpha_D + 40°$, n_D 1,51912, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{22}O_2/_2$ 67,85, gef. 67,73. Der Methylester siedete bei 170 bis 175° (11 mm). Durch Reduktion des Costussäuremethylesters mit Natrium und Alkohol wurde Costol erhalten.

Dieselbe Fraktion enthielt ein Lacton $C_{15}H_{22}O_2$, das die Autoren Dihydrocostuslacton nennen. Das Silbersalz der zugehörigen Oxysäure wurde in den Methylester übergeführt, der beim Destillieren im Vakuum das Dihydrocostuslacton zurückbildete. Auf diese Weise gereinigt, zeigte es: Sdp. 210 bis 213° (19 mm), $d_{22°}$ 1,0776, $\alpha_D + 48°$, n_D 1,52289, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{22}O_2/$ 66,31, gef. 66,31. Das Dihydrocostuslacton kann aus der Costussäure durch Erwärmen mit 33%iger Schwefelsäure dargestellt werden. Bei der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff liefern das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton dasselbe Tetrahydrocostuslacton $C_{15}H_{24}O_2$ vom Sdp. 198 bis 202° (13 mm): $d_{21°}$ 1,0451, $\alpha_D + 33°$, n_D 1,50510, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}O_2$ 66,71, gef. 66,99. Costuslacton, Dihydrocostuslacton und Costussäure stehen also zueinander in genetischem Zusammenhang, da sich erstens die Costussäure in das Dihydrocostuslacton, zweitens das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton in das obenerwähnte Tetrahydrocostuslacton überführen lassen. Sie gehören wahrscheinlich zu dem bicyclischen Terpentypus der Sesquiterpenklasse. Das Costuslacton ist ein Isomeres des Alantolactons.

Eine andre Fraktion (Sdp. 175 bis 190° bei 11 mm; $d_{21°}$ 1,0082; $\alpha_D + 33°$; n_D 1,51962) enthielt einen zweifach ungesättigten, bicyclischen, primären Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, für den der Name Costol vorgeschlagen wird. Er reagiert leicht mit

Phthalsäureanhydrid und siedet, aus der Phthalestersäure wiedergewonnen, bei 169 bis 171° (11 mm): $d_{21°}$ 0,9830, α_D + 13°, n_D 1,52000, Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}O/_2$ 67,67, gef. 67,9. Costol kann durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in einen Aldehyd übergeführt werden, der durch ein Semicarbazon vom Smp. 217 bis 218° gekennzeichnet ist. Der Aldehyd müßte theoretisch die Dichte von etwa 0,99 haben, in Wirklichkeit besitzt er aber das spez. Gewicht 0,9541 bei 22° (Sdp. 164 bis 165° bei 15 mm; α_D + 24°; n_D 1,50645), so daß bei der Oxydation eine Umlagerung stattgefunden haben muß. Mit Phosphortrichlorid lieferte Costol Costylchlorid, $C_{15}H_{23}Cl$, vom Sdp. 160 bis 165° bei 13 mm, aus dem durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das Sesquiterpen Isocosten gewonnen wurde: Sdp. 130 bis 135° (12 mm), $d_{21°}$ 0,9062, α_D + 31°, n_D 1,50246. Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/_2$ 66,15, gef. 66,37. Das Isocosten scheint ein zweifach ungesättigtes Sesquiterpen vom Caryophyllentypus zu sein.

In einer bei 160 bis 175° (11 mm) siedenden Fraktion ($d_{21°}$ 0,9235; α_D + 14°; n_D 1,49994) war ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{28}$ (?) vorhanden, dem der Name Aplotaxen gegeben wurde. Er siedete von 154 bis 156° (11 mm) und zeigte die niedrige Dichte 0,8604 (21°). Es war nicht möglich, ihn ganz frei von sauerstoffhaltigen Anteilen zu erhalten. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol lieferte er Dihydroaplotaxen, $C_{17}H_{30}$ (Sdp. 154 bis 157°; $d_{21°}$ 0,8177), das mit Wasserstoff und Platinmohr in Octohydroaplotaxen (Sdp. 159 bis 163° bei 11 mm; $d_{16°}^{21°}$ 0,7805) übergeführt wurde. Letzteres ist sicher identisch mit n-Heptadecan. Hieraus folgt, daß das Aplotaxen ein aliphatischer Kohlenwasserstoff ist mit normaler Kette, der vier doppelte Bindungen enthält, von denen sich zwei in konjugierter Stellung befinden.

Die bei der Fraktionierung des Costusöls erhaltenen Anteile vom Sdp. 100 bis 130° (11 mm) und 130 bis 150° (11 mm) enthielten zwei Sesquiterpene, die als α- und β-Costen bezeichnet wurden.

Das α-Costen siedet von 122 bis 126° (12 mm); $d_{21°}$ 0,9014; α_D —12°; n_D 1,49807; Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/_2$ 66,15, gef. 66,37. Bei der Hydratisierung nach Bertram und Walbaum bildete sich ein Alkohol vom Sdp. 150 bis 165° (14,5 mm).

Das β-Costen siedet von 144 bis 149° (18 mm); $d_{22°}$ 0,8728; α_D + 6°; n_D 1,4905; Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/_3$ 67,86, gef. 67,65

Schließlich wurde eine Fraktion vom Sdp. 60 bis 100° (11 mm) untersucht. Sie enthielt Phellandren (Bisnitrosit, Smp. 106 bis 108°), Camphen (Überführung in Isoborneol) und wahrscheinlich einen Terpenalkohol $C_{10}H_{16}O$.

Die prozentuale Zusammensetzung des Costusöls mag etwa folgende sein: Ungefähr 0,4 % Camphen, 0,4 % Phellandren, 0,2 % Terpenalkohol, 6 % α-Costen, 6 % β-Costen, 20 % Aplotaxen, 7 % Costol, 15 % Dihydrocostuslacton, 11 % Costuslacton und 14 % Costussäure.

In zwei aus Punjab stammenden Ölmustern von halbfester und fester Beschaffenheit, die D. Hooper in Calcutta eingesandt hatte, wiesen Schimmel & Co. Naphthalin (Smp. 79°; Pikrinsäureverbindung, Smp. 149°) nach.

1326. Löwenzahnwurzelöl.

Aus dem alkoholischen Extrakt der Löwenzahnwurzel von *Taraxacum officinale* Web. haben F. B. Power und H. Browning jun.[1]) Spuren eines dunkelgelben, flüchtigen Öls gewonnen, in dem Furfurol durch die Farbreaktion nachgewiesen wurde.

1327. Öl von Atractylis ovata.

Durch Wasserdampfdestillation von *Atractylis ovata* Thunb. erhielten S. Takagi und G. Hongo[2]) 1,5 % eines hellgelben, viskosen Öls mit den Konstanten: $d_{9°}$ 0,985, $\alpha_{D9°}$ 46,5°[3]), S. Z. 0, V. Z. 16,95, V. Z. nach Actlg. 34,58. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum wurde Atractylon $C_{14}H_{18}O$ (Smp. 42°; Sdp. 131 bis 132° [4 mm]; $d_{4°}^{21°}$ 1,0269; $\alpha_{D21°}$ 39,65°[3]); $n_{D21°}$ 1,52627) gewonnen. Atractylol, das nach J. Gadamer und T. Amenomiya[4]) den Hauptbestandteil des Öls der Wurzel ausmacht, war in der Mutterlauge dieses Öls nicht enthalten.

Atractylon ist an der Luft unbeständig, aber in Lösung sowie im eingeschmolzenen Rohre beständig. Mit Salzsäure und Vanillin, Anisaldehyd oder Piperonal gibt die Verbindung eine kirschrote

[1]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 2413.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1924**, Nr. 509, S. 539. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **43** (1924), B. 924.

[3]) Die Drehungsrichtung ist in dem Referat nicht angegeben.

[4]) Siehe Bd. I, S. 493.

Färbung; die Fichtenspan-Salzsäure-Reaktion fällt violett aus. Atractylon reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz in essigsaurer Lösung wurde eine Hexahydroverbindung $C_{14}H_{24}O$, ein farbloses beständiges Öl, Sdp. 135 bis 136° (4 mm), erhalten. Eine zwischen 120 und 130° siedende Fraktion dieser Hexahydroverbindung bildete nach viermonatigem Aufbewahren den Körper $C_{14}H_{22}O_2$, Smp. 178°.

1328. Öl von Gutierrezia sarothrae.

Aus den Zweigspitzen von *Gutierrezia sarothrae* Britton et Rusby, einer im September bei Wedekin Mine, Washoe County (Nevada) gesammelten Composite, gewannen M. Adams und R. Billinghurst[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,33 % eines hellgelben, mild, aber etwas unangenehm riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{18°}$ 0,8678, $[\alpha]_{D20°}$ + 36,49°, $n_{D20°}$ 1,4741.

1329. Öl von Cephalophora aromatica.

Aus der im botanischen Garten in Nikita auf der Krim angebauten ganzen blühenden Pflanze von *Cephalophora aromatica* Schrad., einer in Chile einheimischen Composite, gewann G. Gunjko[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,096 % angenehm riechendes Öl mit den Konstanten: $d_{20°}$ 0,8883, α_D + 10,5°, $n_{D21°}$ 1,4330, S. Z. 1,1, E. Z. 254,4 (?), E. Z. nach Actlg. 252,4. Die Blütenköpfe allein enthielten 0,216 %, die Blätter 0,052 % ätherisches Öl. Die einjährige Pflanze kann durch Samen und auch durch Absenker verbreitet werden.

V. I. Nylow und W. W. Williams[3]) erzielten bei der Destillation der Pflanze eine Ausbeute von 0,243 %. d 0,8878; α + 10,6°; n 1,4329; S. Z. 2,23; E. Z. 295,14.

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **49** (1927), 2896.

[2]) Volkskommissariat des Ackerbaus. Staatlicher Botanischer Versuchsgarten in Nikita, Krim. Heft 1. **1929**.

[3]) Journ. d. staatl. Botan. Gartens Nikita, Jalta, Krim **10** (1929), Nr. 3, S. 80.

Öle unbekannter botanischer Herkunft.

1330. Balanöl.

Ein „Balanöl“ [1]) genanntes ätherisches Öl stammt, wie Schimmel & Co. mitteilen [2]), von einem kleinen Strauch mit grünen Blüten, von dem die eingeborenen Javaner gewisse Teile gegen Würmer bei Mensch und Tier benutzen; in manchen Gegenden soll die Pflanze auch in irgendeiner Form als Nervenmittel verwendet werden. Das in einer Ausbeute von etwa 0,05 % gewonnene Öl ist von brauner Farbe; es erinnerte in seinem Geruch etwas an Pomeranzenöl und zeigte folgende Konstanten: d_{15° 0,9042, n_{D20° 1,47715, S. Z. 13,0, E. Z. 20,5, löslich in einem halben Volumen und mehr 90 %igen Alkohols; der dunklen Farbe wegen ließ sich die optische Drehungsrichtung nicht sicher feststellen, jedenfalls kann der Drehungswinkel aber nur sehr klein sein. Mit Natriumbisulfit reagierte das Öl unter Bildung einer festen Additionsverbindung, aus der sich eine im Geruch an Decylaldehyd erinnernde Flüssigkeit isolieren ließ, deren Semicarbazon den Schmelzpunkt 152° hatte, und die wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Aldehyde war.

1331. Quipitaholzöl.

In Venezuela bezeichnet man als Quipitaholz ein ziemlich helles, sehr dichtes, aber nicht besonders hartes Holz, das in mehrere Meter langen Stücken von 5 bis 20 cm Durchmesser in den Handel kommt. Die dickeren Stämme haben eine dünne, weiße Außenrinde und sehen Birkenstämmen nicht unähnlich; die Rinde der jüngeren Stämme ist graubraun.

Bei der Destillation des geraspelten Holzes erhielten Schimmel & Co. [3]) 1 % eines hellgelben Öls, dessen Geruch an

---

[1]) Nach F. S. A. de Clercq (Nieuw plantkundig Woordenboek voor Nederlandsch Indië, Amsterdam 1909, S. 254) nennt der Javaner die Sterculiacee *Heritiera littoralis* Ait.: *Balang pasisir.*

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 124.

[3]) Ebenda 1896, 75.

Terpentinöl erinnerte. Es hatte das spez. Gewicht 0,934 bei 15° und das Drehungsvermögen α_D — 34° 31′. Die V. Z. des ursprünglichen Öls betrug 2,9, nach der Actlg. 40,2, woraus hervorgeht, daß neben ganz geringen Mengen von Estern auch alkoholische Bestandteile in dem Öl vorhanden sind.

1332. Öl aus Paolo amarello.

Aus dem in Brasilien *„Paolo amarello“* genannten Holz destillierten Roure-Bertrand Fils[1]) ein fast farbloses Öl, das wie Linaloeöl roch. Die Ausbeute betrug 0,41 %. Die Eigenschaften waren folgende: $d_{15°}$ 0,8892, α_D — 5° 54°, V. Z. 22,9, Estergehalt 8 %, berechnet als Linalylacetat, E.Z. nach Actlg. 200,2. Es löste sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

1333. Öl aus Terpentin-Amarello.

Ein aus Brasilien stammendes, dort als *„Terpentin-Amarello“* bezeichnetes Holz ist von Roure-Bertrand Fils[1]) destilliert worden. Das aus den Spänen in einer Ausbeute von 0,1347 % erhaltene Öl erinnerte im Geruch an Terpentinöl. α_D + 8° 32′; löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol.

1334. Öl aus Sachguise.

„Sachguise“ ist ein Harz, das von manchen Bewohnern des Kaukasus nach den Mahlzeiten, ähnlich wie Mastix, gekaut wird, wodurch sie teils auf mechanischem, teils auf chemischem Wege eine Reinigung und Desinfektion der Zähne bewirken. Das von L. Tschugaeff und J. Surenjanz[2]) destillierte Harz war eine gelbliche, wohlriechende Substanz, die aus Tiflis stammte, wo sie zum Preise von etwa 2 Mark für 1 kg verkauft wird.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene Ausbeute an ätherischem Öl betrug 8 %. $d_{16°}$ 0,909; $[\alpha]_D$ + 36,4°. Die Hauptmasse des Öls siedete von 154 bis 158° und bestand zum größten Teil aus d-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 125°; Nitrosochlorid, Smp. 103°).

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 41.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **39** (1907), 1324; Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1180.

1335. Sandelholzöl von Haiti.

Aus Sandelholz von Port au Prince haben Roure-Bertrand Fils[1]) in einer Ausbeute von 3,8 % ein Öl erhalten, das sehr zähflüssig und auch in seinen sonstigen Eigenschaften ganz verschieden von dem gewöhnlichen Sandelöl war: $d_{15°}$ 0,9799, α_D — 47° 4′, Estergehalt (berechnet als $CH_3 \cdot COOC_{15}H_{23}$) 0,4 %, Gesamtalkohol (berechnet als $C_{15}H_{24}O$) 44,1 %, löslich in 3 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols.

1336. Ahibalala-Öl.

Ein aus Madagaskar stammendes und „Ahibalala-Öl" genanntes ätherisches Öl, über dessen Herkunft sonst nichts weiter in Erfahrung gebracht werden konnte, untersuchte A. Chiris[2]). Das rötliche Öl roch terpenartig und hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9018, $\alpha_{D18°}$ — 26° 15′, $n_{D20°}$ 1,47784, löslich in 20 Vol. 85 %igen und in 4,5 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,98, E. Z. 8,4, E. Z. nach Formylierung bei gewöhnlicher Temperatur 46,2.

Das Öl hatte etwa folgende Zusammensetzung: 50 % α-Pinen (Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 205°) und l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104,5°), 6 % Geraniol, l-Borneol und Terpineol (?, nur durch den Geruch der Fraktionen ermittelt), 13 % eines tricyclischen, linksdrehenden Sesquiterpens, 12 % d-Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 118 bis 119°), 15 % eines tricyclischen, linksdrehenden Sesquiterpenalkohols, 4 % eines nicht untersuchten Rückstandes, Spuren von Aldehyd und Säuren.

1337. Chambalika- und Chigatamariholzöl.

Nach S. G. Sastry[3]) hatten die ätherischen Öle einiger indischer Hölzer unbekannter Abstammung, des *Chambalika*- und des *Chigatamari*-Holzes, folgende Konstanten: d 0,918 bis 0,927 und 0,907, α — 51 bis — 59° und 82° 30′, $n_{D20°}$ 1,4955 bis 1,4980 und 1,4965, E. Z. nach Actlg. 45,1 bis 60,9 und 24,6, löslich in 1 Vol. 95 %igen und in 4 Vol. 95 %igen Alkohols.

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1907**, 15.

[2]) Les Parfums de France **1926**, 88.

[3]) Quarterly Journ. Mysore Forest Assoc. **5** (1922) 91. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), A. 742 und Perfum. Record **14** (1923), 271.

Im *Chambalika*-Holz waren 1,65 %, im *Chigatamari*-Holz 2,2 % Öl enthalten. Die Öle waren nicht besonders aromatisch, ähnelten aber dem *Devardari*-Holzöle (siehe Bd. 2, S. 909) insofern, als sie viel Sesquiterpene enthielten.

1338. Pagodenkornöl.

Unter der Bezeichnung Pagodenkornöl (Essence de Blé des Pagodes) erhielten Roure-Bertrand Fils[1]) ein Muster eines aus Annam stammenden ätherischen Öls, dessen nähere botanische Herkunft nicht genauer ermittelt werden konnte. Das Öl, welches einen brennenden, scharfen Geschmack, ähnlich wie Orangenschalen hatte, erinnerte im Geruch anfangs an Palmarosa- oder Gingergrasöl, später deutlich an Kümmelöl, und wies folgende Konstanten auf: $d_{20°}$ 0,9182, $\alpha_{D18°} + 58° 40'$, $n_{D20°}$ 1,4870, löslich in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, in 2 bis 4 Vol. 75 %igen Alkohols, unlöslich in 70 %igem Alkohol, S. Z. 1,87, E. Z. 9,33, V. Z. 11,20, E. Z. nach Actlg. 130,67, Gesamtalkohol (als $C_{10}H_{18}O$ berechnet) 39,83 %, freier Alkohol 37,27 %. Salpetersäure griff das Öl in der Kälte langsam an, Schwefelsäure zersetzte es und färbte es braunrot.

30 g des Öls wurden bei 735 mm destilliert und gaben folgende Fraktionen: 1. 174 bis 179°, 6 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,8554, $\alpha_{D15°} + 95° 22'$; 2. 184 bis 202°, 5 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,8809, $\alpha_{D15°} + 85° 2'$; 3. 202 bis 212°, 3 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,8809, $\alpha_{D15°} + 64° 40'$; 4. 212 bis 222°, 10 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,9479, $\alpha_{D15°} + 45° 20'$; 5. 222 bis 226°, 3 g, $d\frac{15°}{15°}$ 0,9524, $\alpha_{D15°} + 31° 20'$; Rückstand 3 g. Geruch und physikalische Konstanten der beiden ersten Fraktionen deuteten auf d-Limonen hin; in der vierten Fraktion war sehr wahrscheinlich Geraniol vorhanden. Außerdem schien Cuminaldehyd anwesend zu sein.

1339. Yamakoshoblätteröl.

Aus den Blättern der formosanischen Yamakoshopflanze hat Y. Shinosaki[2]) 1,2 % eines bräunlichgelben Öls von campherartigem Geruch gewonnen. $d_{15°}$ 0,9049; $\alpha_D + 18,8°$; $n_{D20°}$ 1,4635; V. Z. nach Actlg. 48,66; unlöslich in 70 %igem Alkohol. 90 %

[1]) Bull. Roure-Bertrand Fils, April **1920**, 32.
[2]) Journ. Chem. Ind. Tokyo **18** (1915), 1081.

des Öls sieden von 160 bis 190°, 6 % gehen zwischen 190 und 205° über. Es enthält etwa 33 % Kohlenwasserstoffe und etwa 49 % Cineol (Resorcinmethode).

Über die botanische Abstammung der Yamakoshoblätter ist nichts bekannt.

1340. Mawahöl.

In Kenia (Britisch-Ostafrika) gewinnt man aus einem dort kultivierten Grase ein sogenanntes Mawahöl, das durch die folgenden Konstanten ausgezeichnet ist: $d_{15,5^\circ}$ 0,8935, α_D — 15°, n_{D20° 1,4705, Gesamtalkohol (als Geraniol berechnet) 76 %, Citronellol 15,5 %, Ester (als Geranyltiglinat berechnet) 7,5 %, Aldehyde (Citronellal usw.) 1 %, nicht flüchtiger Rückstand bei 100° 1,2 %, löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Produkt ähnelt etwas dem Geraniumöl[1]).

Nachträge.

Familie: TAXACEAE.

1341. Öl von Podocarpus ferruginea.

Aus den Blättern und Zweigspitzen von *Podocarpus ferruginea* G. Benn., einem in Neuseeland einheimischen und dort „Miro-pine" genannten Baum, gewannen J. R. Hosking und W. F. Short[2]) das ätherische Öl. Das im Frühling (Oktober, November) gesammelte Material lieferte eine Ausbeute von 0,14 % Öl, während die Ausbeute an im Herbst gewonnenem Öl 0,09 % betrug. Letzteres hatte folgende Konstanten: $d^{25^\circ}_{4^\circ}$ 0,9602, $[\alpha]^{25^\circ}_{5461}$ + 32,97°, n_{D25° 1,4922, S. Z. 1,3, E. Z. 1,7, E. Z. nach Actlg. 17,6. Die weitere Untersuchung des in 11 Fraktionen zerlegten Öls ergab etwa folgende Zusammensetzung: 36 % d-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122°), 27 % eines Diterpens $C_{20}H_{32}$ „Miren" (Smp. 102 bis 104°;

---

1) Chemist and Druggist **107** (1927), 97.

2) Recueil trav. chim. des P.-B. **47** (1928), 834.

$[\alpha]_{5461}^{15^\circ}$ + 27,15° [3 %ige Lösung in Chloroform]; Monohydrochlorid, Smp. 97 bis 98°), 12 % Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 118°), 5 % Limonen und Dipenten (Tetrabromide, Smp. 103 und 121°), 2 % Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°), 5 % Harze, 13 % nicht bestimmte Bestandteile und Verlust. In dem Wasseröl wurden Essig- und Isovaleriansäure (durch Silbersalz und Anilid) nachgewiesen. — Das Frühlingsöl hatte etwa folgende Zusammensetzung: 24 % d-α-Pinen, 6 % d-Cadinen, 47 % Miren, es enthielt also weniger Pinen und dafür mehr Diterpen als das Herbstöl.

1342. Öl von Podocarpus dacrydioides.

Durch Destillation der Blätter und Zweige der neuseeländischen Taxacee *Podocarpus dacrydioides* A. Rich. erhielt H. A. A. Aitken[1]) 0,11 % eines hellgelben, grünlich fluoreszierenden ätherischen Öls: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,932; n_{D20° 1,5070. Es gab bei der fraktionierten Destillation bei 7 mm Druck folgende Fraktionen: 50 bis 100° 6,6 %, 100 bis 125° 38,5 %, 125 bis 140° 24,5 %, 140 bis 165° 16,6 %, über 165° 13,8 %, und enthielt etwa 4 % Ester (ber. als $C_{12}H_{20}O_2$), 3 % Säuren, Phenole und Aldehyde, 3 % Terpene, darunter α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 115°), 62 % Sesquiterpene, 5 % Terpenalkohole, 9 % Sesquiterpenalkohole und 14 % nichtflüchtige feste Stoffe.

1343. Öl von Podocarpus totara.

Aus Blättern und Zweigen von *Podocarpus totara* G. Benn. hat man auf Neuseeland durch Wasserdampfdestillation 0,15 % eines hellgelben ätherischen Öls mit folgenden Konstanten gewonnen: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9156, n_{D20° 1,5011. Nach Aitken[2]) enthielt das Öl etwa 30 % Terpene, darunter α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bzw. 109°), 45 % Diterpene (ein neues Diterpen „Totaren": Sdp. 180° [12 mm], $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,976, $[\alpha]_{D15^\circ}$ + 20,2°, n_{D20° 1,5237; Hydrochlorid, Smp. 96°), 14 % Sesquiterpene (Cadinen?: Sdp. 128 bis 136° [12 mm], $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,932, n_{D20° 1,5049), 11 % Alkohole (einschließlich Sesquiterpenalkohole).

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 48 (1929), T. 346.

[2]) Ebenda, T. 344.

1344. Öl von Dacrydium Colensoi.

Aus den Blättern und Zweigen von *Dacrydium Colensoi* Hook., einer in Neuseeland vorkommenden Taxacee, gewann W. J. Blackie[1]) durch Destillation mit überhitztem Dampf und Extraktion des wäßrigen Destillats mit Petroläther 0,18 % (im Herbst) und 0,11 % (im Winter) ätherisches Öl. Das bei Zimmertemperatur fest werdende Öl ($\alpha \pm 0$; $n_{D23°}$ 1,5179) gab bei 15 mm Druck die Fraktionen: bis 50° 4,1 %, 50 bis 100° 12,6 %, 100 bis 150° 8,4 %, 150 bis 175° 7,5 %, fester Rückstand 67,4 %. Der Rückstand $C_{20}H_{32}$ (Smp. 96°) war identisch mit dem von Goudie im Öl von *Dacrydium biforme* gefundenen Diterpen Dacren[2]). Ferner enthielt das Öl ein Sesquiterpen (Cadinen?, Dihydrochlorid, Smp. 117°) und geringe Mengen eines vielleicht mit Dacryden[3]) identischen Terpens (Sdp. 159 bis 162° [760 mm]).

Familie: PINACEAE.

1345. Öl der Rinde von Abies sibirica.

Aus 7,53 kg lufttrockener Rinde von *Abies sibirica* Ledeb. gewannen J. Salkind und S. Sabojew[4]) durch Wasserdampfdestillation 121 g = 1,61 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{4°}^{15°}$ 0,883, $[\alpha]_{D15°} - 22,9°$, $n_{D15°}$ 1,4835. Es wurden nachgewiesen: l-α-Pinen ($[\alpha]_{D20°} - 22°$), Camphen (?), Phellandren (?), und l-Bornylacetat oder l-Isobornylacetat (?). Das Öl war reicher an Kohlenwasserstoffen und ärmer an Estern als das Nadelöl.

1346. Terpentinöl von Pinus caribaea.

Über ein in Amerika aus dem Terpentin von *Pinus caribaea* Morelet gewonnenes Destillat bringen Schimmel & Co.[5]) eine kurze Mitteilung. Die vorläufige Prüfung ergab, daß dieses Terpentinöl in Geruch und Eigenschaften dem französischen,

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. **48** (1929), T. 357.

[2]) Vgl. Band II, S. 10.

[3]) Ebenda, S. 9.

[4]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands **5** (1928), 157.

[5]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 96.

aus dem Terpentin der Seestrandkiefer (*P. maritima* Poir.) gewonnenen Produkt sehr ähnlich ist: $d_{15°}$ 0,8656, α_D — 29° 32', $n_{D20°}$ 1,47003, S. Z. 0, E. Z. 3,7, löslich in 6 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation (Ladenburgkolben, 759 mm) gingen je 46 % von 159 bis 160° und von 160 bis 165° über.

1347. Hibaöl.

ÖL DER BLÄTTER.

Durch Wasserdampfdestillation der Blätter der in Japan wachsenden *Thujopsis dolabrata* Sieb. et Zucc. (*Thuja dolabrata* L.) gewann So Uchida[1]) 0,83 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d^{26°}_{15,5°}$ 0,8857, $[\alpha]_D + 27,67°$, $n_{D27°}$ 1,4729, S. Z. 3,76, V. Z. 32,68, E. Z. 29,12, E. Z. nach Actlg. 113,2. Das Öl bestand zu etwa 50 % aus Terpenen (Sabinen und wenig Dipenten), zu 22 % aus Terpenalkoholen (Sabinol und weniger Borneol), zu 10 % aus Estern (Sabinylacetat und wenig Bornylacetat), zu 13 % aus einem tetracyclischen Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Sdp. 336°), zu 3 % aus einem monocyclischen Sesquiterpenalkohol (Sdp. 290 bis 300°), zu 2 % aus einem bicyclischen Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 270 bis 280°) und zu 0,1 % aus Undecylensäure.

ÖL DES HOLZES.

Bei der Wasserdampfdestillation der Sägespäne des Hibaholzes erhielt So Uchida[1]) 1,08 % eines Öls mit den Konstanten: $d_{22°}$ 0,9574, $[\alpha]_D$ — 26,72° in 17,23 %iger Chloroformlösung, $n_{D22,7°}$ 1,5110, S. Z. 5,62, V. Z. 17,59. Es enthielt in der Hauptsache ein tricyclisches inaktives Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 261 bis 262°; $d_{22,8°}$ 0,9458; $n_{D22,8°}$ 1,5055). Auf der Eigenschaft des Öls, holzzerstörende Pilze, wie *Merulius lacrymans* Fr. und *Polyporus gilvus* Schw., zu töten, beruht anscheinend die Dauerhaftigkeit des Hibaholzes[2]).

1348. Öl von Chamaecyparis pisifera.

Aus den frischen Blättern der japanischen Pinacee „*Sawara*", *Chamaecyparis pisifera* Endl. (Sieb. et Zucc.?),

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. of Japan 31 (1928), Suppl.-Bd. 122 B.

[2]) Hibaholz ist sehr beständig in Erde, Wasser und Luft und wird darum gern für Wasser-, Brücken-, Erd-, Schiffs- und Hausbauten verwendet.

gewann So Uchida[1]) durch Wasserdampfdestillation 1,07 % Öl. $d_{4°}^{4°}$ 0,8939; $\alpha_{D12°}$ + 12,55°; $n_{D8°}$ 1,4710; S. Z. 1,5; E. Z. 53,7; E. Z. nach Actlg. 64,64. Es enthielt bis zu 75 % Terpene, größtenteils d-α-Pinen und geringe Mengen Dipenten, 20 % Ester, vor allem Bornylacetat und sehr wenig Bornylformiat, 3 % freie Alkohole, Borneol und etwas Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{25}OH$ (Sdp. 290 bis 300°), 2 % eines tetracyclischen Diterpens $C_{20}H_{32}/\overline{1}$ (Sdp. 320 bis 335°), das mit einem Molekül Chlorwasserstoff ein flüssiges Additionsprodukt $C_{20}H_{32}HCl$ bildete, und wenig freie Pelargon- und Undecylsäure.

1349. Öl von Juniperus chinensis.

ÖL DER BLÄTTER.

Ein durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern von *Juniperus chinensis* L. *(„Byakushin")* mit 0,258 % Ausbeute gewonnenes, grüngelbes, angenehm riechendes Öl hatte nach So Uchida[2]) folgende Konstanten: $d_{4°}^{4°}$ 0,9088, $[\alpha]_{D12°}$ + 34,25°, $n_{D8°}$ 1,4761, S. Z. 0,71, E. Z. 76,47, E. Z. nach Actlg. 118,0. Das Öl enthielt wenig freie Undecylen- und Stearinsäure, 47 % d-α-Pinen und d-Limonen (zu fast gleichen Teilen), 27 % Bornylester der Ameisen-, Essig- (hauptsächlich), Isobutter- und Valeriansäure, 10 % Cadinen, 16 % eines monocyclischen Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{24}O$ mit zwei doppelten Bindungen (Sdp. 285 bis 290°; $d_{4°}^{20°}$ 0,9443; $n_{D20°}$ 1,5042; Mol.-Refr. 69,65).

ÖL DES HOLZES.

Aus dem Holz erhielt So Uchida[3]) durch Wasserdampfdestillation 1,69 % eines viskosen, gelbbraunen Öls, das schon bei Zimmertemperatur, noch besser bei Eiskühlung 30 % kristallinisches Cedrol abschied. Der flüssige Rest hatte die Konstanten: $d_{4°}^{4°}$ 0,9800, $[\alpha]_D$ – 1,0°, $n_{D8°}$ 1,5060, S. Z. 1,70, V. Z. 4,5,

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. of Japan, Suppl.-Bd. **1928**, B. 158. Nach Seifensieder-Ztg. **55** (1928), 315. Chem. Zentralbl. **1928**, II. 1577.

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. of Japan, Suppl. **31** (1928), B. 189; Chem. Zentralblatt **1928**, II. 2198.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. of Japan, Suppl. **31** (1928), B. 190; Chem. Zentralblatt **1928**, II. 2198.

E. Z. 2,8, E. Z. nach Actlg. 57,16. In dem Gesamtöl waren enthalten 67 % Cedren, 30 % Cedrol, 2 % eines Diterpens, 0,6 % Nonylsäure, 0,1 % Phenole. Das Cedrol hatte die sehr hohe Drehung + 85,39° [1]).

Familie: GRAMINEAE.

1350. Öl von Cymbopogon clandestinus.

Ein in Burma destilliertes Öl von *Cymbopogon clandestinus* Stapf (= *Andropogon clandestinus* Nees, *A. Schoenanthus* subsp. *clandestinus* Hack.), das im Geruch etwas an Gingergrasöl erinnerte, hatte nach einer Untersuchung im Imperial Institute in London [2]) folgende Eigenschaften: Farbe blaßgelb, $d_{15°}$ 0,9319, α_D + 45,96°, $n_{D20°}$ 1,495, löslich in 2,1 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 3,0, E. Z. 11,3, E. Z. nach Actlg. 167,1, Aldehyde oder Ketone 18 % (mit neutralem Natriumsulfit bestimmt). Es ähnelte auch zwei Grasölmustern aus Maymyo und Mandalay, die man vor Jahren (1916/17) im Forest Research Institute untersucht hatte.

Eine aus derselben Quelle stammende Probe, die im Laboratorium von Schimmel & Co. [3]) zur Untersuchung kam, verhielt sich ganz ähnlich wie das vorstehende Öl: Hellgelb, $d_{15°}$ 0,9240, α_D + 45° 38′, $n_{D20°}$ 1,47769, löslich in 5,5 Vol. und mehr 60 %igen Alkohols, S. Z. 0,8, E. Z. 12,1, E. Z. nach Actlg. 168,9 = 53,2 % ber. auf $C_{10}H_{18}O$. Das Öl steht in Geruch und Konstanten dem Gingergrasöl sehr nahe, hat aber ihm gegenüber noch den Vorzug besserer Löslichkeit.

1351. Öl einer Cymbopogon-Art.

Das in Burma destillierte Öl einer neuen, bisher noch nicht beschriebenen *Cymbopogon*-Art hatte nach einer Untersuchung im Imperial Institute in London [4]) folgende Eigenschaften: Farbe gelblichbraun, Geruch nach Gingergrasöl, $d_{15°}$ 0,9734, α_D − 48,67°, $n_{D20°}$ 1,497, löslich in 1,8 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 4,9, E. Z. 10,7

---

[1]) Siehe auch Band II, S. 272.

[2]) Bull. Imp. Inst. **27** (1929), 458.

[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1930**, 20.

[4]) Bull. Imp. Inst. **27** (1929), 459.

(bestimmt nach Entfernung der Aldehyde oder Ketone), E. Z. nach Actlg. 178,1 (nach Entfernung der Aldehyde oder Ketone), Aldehyde oder Ketone 11 % (mit neutralem Natriumsulfit bestimmt).

Familie: PALMAE.

1352. Palmkernöl.

Während das auch wohl Palmfett genannte Palmöl des Handels in den Tropen aus dem Fruchtfleisch der Palme *Elaeis guineensis* Jacq. gewonnen wird, verarbeitet man die Palmkerne hauptsächlich in Europa auf das fette Öl. Ebenso wie das fette Kokosnußöl muß das Palmkernöl, damit es genießbar wird, von übelriechenden Bestandteilen befreit werden, was durch Destillation mit Wasserdampf geschieht. Dabei erhält man, wie A. H. Salway[1]) mitteilte, ein ätherisches Öl, das folgende Eigenschaften zeigt: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,842, S. Z. 30, V. Z. 15. Durch Schütteln mit 1 %iger Natronlauge wurden dem Öl 12,2 % Fettsäuren entzogen. Das übrigbleibende Öl siedete von 135 bis 165° bei 90 mm und wurde in drei Fraktionen aufgefangen, die alle mit Natriumbisulfit reagierten. Das aus der Bisulfitverbindung regenerierte Öl erstarrte in der Kälte. Es besaß folgende, mit denen des Methylnonylketons übereinstimmende Eigenschaften: Smp. 13°, Sdp. 220 bis 230°, $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,828. Das Semicarbazon schmolz bei 122 bis 124°, das Oxim bei 44 bis 46°. Der Gehalt des fetten Palmkernöls an Methylnonylketon beträgt etwa 0,11 %.

Bestätigt wurde dieser Befund im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]), wo dieselben Derivate des Methylnonylketons erhalten wurden. Bei der Oxydation mit Brom und Kalilauge bildete das Keton n-Caprinsäure, die ungereinigt bei 27° schmolz und über das Ammoniaksalz in das Amid übergeführt wurde; Smp. des Caprinamids 97 bis 98°, weiße Blättchen aus Petroläther.

Durch eine erneute Untersuchung wurden im Palmkernöl von Schimmel & Co.[3]) noch zwei weitere Ketone festgestellt.

[1]) Journ. chem. Soc. 111 (1917), 407.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1918, 39.
[3]) Ebenda 1921, 35.

Bei der fraktionierten Destillation von Palmkernfettsäuren erhielt man einen Vorlauf, der, durch Soda von den sauren Bestandteilen getrennt, stark nach niederen Methylketonen roch. Hieraus wurden folgende Fraktionen (4 mm) gewonnen: 1. 30 bis 45°, 1 g; 2. 45 bis 55°, 1 g; 3. 55 bis 60°, 10 g; 4. 60 bis 87°, 28 g.

Fraktion 1 hatte wohl den charakteristischen Geruch des Methylamylketons, es konnte aber der geringen Menge wegen kein scharf schmelzendes Semicarbazon erhalten werden. Von Fraktion 3 wurde noch ein Vorlauf fortgenommen, worauf das Keton (6 g) bei 56 bis 57,5° (4 mm) überging. Hiervon wurde 1 g mit Semicarbazidchlorhydrat angesetzt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz es scharf bei 118 bis 119°. Das Semicarbazon von Methyl-n-heptylketon aus Nelkenöl schmolz bei derselben Temperatur, ebenfalls ein Gemisch beider Semicarbazone, woraus sich die Identität der beiden Ketone ergibt.

Familie: MORACEAE.

1353. Öl von Cannabis ruderalis.

Aus dem Kraut von *Cannabis ruderalis* D. Janisch (weibliche Pflanze zur Zeit der Reife) aus Saratow gewannen L. Kazakewicz und O. Sobolewskaja[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,07 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{4°}^{15°}$ 0,8683, $\alpha_D + 1{,}97°$, $n_{D20°}$ 1,4272, S. Z. 0,74, E. Z. 5,95, E. Z. nach Actlg. 24,17.

Familie: CHENOPODIACEAE.

1354. Öl einer Chenopodium-Art.

Eine in den Preislisten als „*Ambrosia mexicana*" bezeichnete Chenopodiacee[2]), die der Gattung *Chenopodium ambrosioides* nahe stand und auf der Krim und in Abchasien angepflanzt worden war, unterwarfen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[3])

[1]) Journ. f. exp. Landwirtschaft im Südosten des europäischen Rußlands 5 (1928), 157.

[2]) Demnach ist die Pflanze gar keine *Ambrosia*-Art, denn das Genus „*Ambrosia*" gehört zu den Compositen.

[3]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 10.

der Wasserdampfdestillation. Das gewonnene Öl, das angenehm ambraartig roch, war dickflüssig, wenn das frische Kraut verwendet wurde, und fest, wenn man die Destillation mit dem trockenen Material vornahm. Aus frischem Kraut in Abchasien mit 0,022 bis 0,036 % Ausbeute gewonnene Öle hatten die Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9532 bis 0,9765, $\alpha_D + 9{,}65°$ bis $+13{,}65°$, $n_{D20°}$ 1,4928 bis 1,5116, S. Z. 1,04 bis 2,29, E. Z. 78,61 bis 105,95, E. Z. nach Actlg. 123,96 bis 154,13. Als Hauptbestandteile des Öls wurden bisher ein Sesquiterpenalkohol (Phenylurethan, Smp. 103 bis 105°) und eine feste Verbindung (Smp. 126 bis 127,5°) ermittelt.

Familie: PHYTOLACCACEAE.

1355. Öl von Phytolacca americana.

Die lufttrockene Wurzel von *Phytolacca americana* L. (Poke root), einer in Nordamerika vorkommenden und dort therapeutisch verwendeten Pflanze, enthält nach G. L. Jenkins[1]) 0,08 % eines charakteristisch nach der Droge riechenden und scharf schmeckenden ätherischen Öls, das in 70 %igem Alkohol gut löslich ist.

Familie: MAGNOLIACEAE.

1356. Öl von Magnolia grandiflora.

BLÄTTERÖL.

Aus den in Rom in verschiedenen Zeitabschnitten (April bis September) gesammelten Blättern von *Magnolia grandiflora* L., einem im südlichen Nordamerika einheimischen und seit Ende des 18. Jahrhunderts u. a. auch in Italien angepflanzten Baum, gewann G. Tommasi[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,1 bis bis 0,15 % eines schwach grünlichen, sehr angenehm riechenden, an der Luft viskos werdenden ätherischen Öls. Erstp. — 16°; Siedetemperatur in der Hauptsache zwischen 170 und 265°; $d_{15°}$ 0,915 bis 0,920; $[\alpha]_{D20°} + 1°32'$ bis $+1°46'$; $n_{D20°}$ 1,5004 bis 1,5020; löslich in 95 %igem Alkohol, mit Trübung löslich in 30 Vol. 90 %igen und in 90 Vol. 80 %igen Alkohols; S. Z. 1,9 bis 2,3; E. Z. 26,9 bis 30,3; Estergehalt (berechnet als $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_3$) 9,42 bis 10,6 %; E. Z. nach Actlg. 51,0 bis 55,5; Gesamtalkohole

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **18** (1929), 573.
[2]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **10** (1928), 156.

(berechnet als $C_{10}H_{18}O$) 13,45 %. Das Öl enthielt etwa 3 % Phenole, 4 % Carbonylverbindungen, ferner Cineol (Oxydation zu Cineolsäure, Smp. 197°) und in der zwischen 230 und 265° siedenden Hauptfraktion wahrscheinlich ein Gemisch von Sesquiterpenen und sauerstoffhaltigen Verbindungen unbekannter Struktur. — Der Ölgehalt der Blätter war während der Blütezeit (im Juli) am geringsten und in der Zeit der Fruchtreife (im September) am größten.

BLÜTENÖL.

Aus den im Juli gesammelten Blüten erhielt Tommasi durch Wasserdampfdestillation etwa 0,04 % eines schwach gelblichen, ähnlich wie das Blätteröl, aber weniger angenehm riechenden Öls mit folgenden Konstanten: Erstp. —16°, Siedetemperatur 155 bis 260°, $d_{15°}$ 0,902, $[\alpha]_{D20°}$ + 3° 20′, $n_{D20°}$ 1,5220, wenig löslich in 90 %igem Alkohol, S. Z. 1,2, E. Z. 54,2, E. Z. nach Actlg. 75,5.

ÖL AUS DEN JUNGEN FRUCHTSTÄNDEN.

$[\alpha]_{D20°}$ + 1° 35′; $n_{D20°}$ 1,5080; S. Z. 1,75; E. Z. 32,65; E. Z. nach Actlg. 53,7.

ÖL AUS DER ZWEIGRINDE.

$[\alpha]_{D20°}$ + 1° 42′; $n_{D20°}$ 1,5060; S. Z. 1,8; E. Z. 32,55; E. Z. nach Actlg. 52,2.

Familie: LAURACEAE.

1357. Bambaöl.

In Surinam gewinnen die Eingeborenen aus dem sog. Bambabaum, einer botanisch nicht weiter identifizierten Lauracee, durch Anzapfen des Holzes ein ätherisches Öl, das u. a. als Heilmittel bei Rheumatismus Verwendung findet. Ein Muster eines solchen Bambaöls hatte nach D. B. Spoelstra[1]) die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9326, α_D + 33,6°, $n_{D20°}$ 1,4816, S. Z. 1,8, E. Z. 3,0, löslich in 0,5 Vol. 80 %igen Alkohols und enthielt d-α-Pinen (47 %), d-Limonen und Dipenten (5 %), d-α-Terpineol (15 %), Dillapiol (24 %) und eine kleine Menge eines bei 113 bis 118° schmelzenden Körpers.

[1]) Recueil trav. chim. des P.-B. 48 (1929), 372. Nach British chem. Abstracts B. 1929, 376. Vgl. auch Chem. Zentralbl. 1929, I. 3044.

Familie: GERANIACEAE.

1358. Kaukasisches Geraniumöl.

Ein von B. N. Rutowski und N. N. Makarowa-Semljanskaja[1]) untersuchtes kaukasisches Geraniumöl, wahrscheinlich von *Geranium roseum* (?), mit den Konstanten $d_{20°}^{20°}$ 0,9038, α_D — 9,66°, $n_{D20°}$ 1,4617, S. Z. 9, E. Z. 56,6, E. Z. nach Actlg. 191,5, war etwa folgendermaßen zusammengesetzt: 1,5 % Terpene, 7,4 % Linalool (Phenylurethan, Smp. 65°), 64,2 % Citronellol (Silbersalz der Phthalestersäure, Smp. 125°), 1,2 % Geraniol (Diphenylurethan [unrein], Smp. 80°), 4,6 % Menthon (Semicarbazon, Smp. 182°), 1,4 % eines zwischen 125 und 148° siedenden Körpers, Sesquiterpenalkohol, Tiglinsäure, Buttersäure, Essigsäure und eine zwischen 180 und 225° siedende Säure.

Familie: RUTACEAE.

1359. Wartaraöl[2]).

Durch Destillation der Samen (Früchte?) des in Indien wachsenden *Xanthoxylum acanthopodium* DC. erhielten J. L. Simonsen und M. G. Rau[3]) 1,2 % eines Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{30°}$ 0,8837, $[\alpha]_{D30°}$ + 6,54°, $n_{D30°}$ 1,4746, V. Z. 60,79, V. Z. nach Actlg. 242,5. Die Hauptbestandteile des Öls waren Dipenten, Zimtsäuremethylester und über 50 % Linalool. Außerdem waren l-α-Phellandren, kleine Mengen eines Aldehyds oder Ketons und ein Gemisch von fetten Säuren zugegen.

1360. Öl von Xanthoxylum setosum.

Aus dem alkoholischen Extrakt der Blätter von *Xanthoxylum setosum* Hemsl. isolierten T. Araki und Y. Miyashita[4]) 6,7-Dimethoxycumarin = Äsculetindimethyläther $C_{11}H_{10}O_4$ (Smp. 147 bis 148°).

---

[1]) Riechstoffindustrie 4 (1929), 193.

[2]) Siehe Bd. II, S. 915.

[3]) Indian Forest Rec. **9** (1922), 111. Nach Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), A. 29.

[4]) Journ. pharm. Soc. of Japan **48** (1928), 88; **49** (1929), 113; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 674; **1929**, II. 2469.

1361. Öl von Boronia dentigeroides.

Aus den in Monga, Neusüdwales, gesammelten Blättern und Zweigen von *Boronia dentigeroides* Cheel, einer dort massenhaft vorkommenden Rutacee, gewann A. R. Penfold[1]) in verschiedenen Jahren durch Wasserdampfdestillation 1,3 bis 2,5 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8421 bis 0,8466, $\alpha_{D20°}$ + 10,2 bis + 16,02°, $n_{D20°}$ 1,4778 bis 1,4793, löslich in 7,5 bis 10,0 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 14,9 bis 34,2, E. Z. nach Actlg. 33,2 bis 88,7. Das Öl enthielt 75 bis 80 % Ocimen (Reduktion auf elektrolytischem Wege zu Dihydromyrcen, Tetrabromid, Smp. 88 bis 89°), ferner d-α-Pinen (Pinonsäure, Smp. 70°; Semicarbazon, Smp. 207°), d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), Darwinol (Naphthylurethan, Smp. 86 bis 87°) und dessen Caprinat, Isovalerianat und Acetat, Äthylformiat (?), Äthylisovalerianat, kleine Mengen von Sesquiterpenen, phenolischen Stoffen und einem Paraffin (Smp. 64 bis 66°).

1362. Öl von Boronia megastigma.

A. R. Penfold und L. W. Phillips[2]) untersuchten das konkrete Öl von *Boronia megastigma* Nees, einer in Westaustralien vorkommenden Pflanze. Das durch Chlorophyll grünlich gefärbte und durch seinen starken und charakteristischen Geruch ausgezeichnete Öl hatte eine butterartige Beschaffenheit und folgende Konstanten: Smp. 35 bis 41°, $d_{15°}$ 0,8989 bis 0,9189, $n_{D38°}$ 1,4752 bis 1,4852, S. Z. 22,8 bis 30,5, V. Z. 95,9 bis 109,3, E. Z. nach Actlg. 136,5 bis 149,0. In dem Öl wurden Triakontan (Smp. 64°), ein Glycerid der Palmitin- und Stearinsäure, Phytosterine, freie Palmitin-, Ameisen- und Caprylsäure, kleine Mengen von Äthylalkohol und Äthylformiat und nicht identifizierte phenolische Bestandteile gefunden. Bei der Destillation von 40 g konkretem Öl gingen bei 2 bis 3 mm Druck zwischen 80 und 120° 1 ccm und zwischen 120 und 140° 6 ccm ätherisches Öl ($d_{15°}^{15°}$ 0,8743; α_D — 3°; $n_{D20°}$ 1,4716) über.

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 62 (1929), 263.

[2]) Journ. Royal Soc. of Western Australia 14 (1928), 1.

Letzteres schien ein Gemisch von hochsiedenden Alkoholen und Ketonen zu sein. Die höchstsiedenden Fraktionen hatten den charakteristischen Geruch des β-Jonons und gaben ein Semicarbazon (Smp. 145 bis 146°), das mit dem des β-Jonons (Smp. 148 bis 149°) nahezu übereinstimmte.

Später wies S. Sabetay[1]) dieses Keton (physikalische Konstanten; Semicarbazon, Smp. 149°; p-Bromphenylhydrazon, Smp. 120° [Mischprobe]) mit Sicherheit in dem Öl nach.

Sabetay hält es für nicht ausgeschlossen, daß die Anwesenheit des β-Jonons im Boroniaöl auch auf eine Verfälschung zurückgeführt werden könnte.

1363. Öl von Boronia Muelleri.

Die von H. G. Smith irrtümlicherweise als *Boronia pinnata* Sm. bezeichnete *Boronia*-Art[2]), die sich durch ein stark elemicinhaltiges ätherisches Öl auszeichnete, ist nach E. Cheel identisch mit *Boronia pinnata* var. *Muelleri.* Cheel gab ihr den neuen Namen *Boronia Muelleri sp. nov.* Nach A. R. Penfold[3]) enthalten die Blätter dieser *Boronia Muelleri* Cheel 0,38 bis 0,57 % ätherisches Öl mit den Konstanten: d_{15° 1,0197 bis 1,0265, α_{D20° + 1,5 bis + 3,8°, n_{D20° 1,5125 bis 1,5150. Von Bestandteilen wurden Elemicin (70 bis 90 %), d-α-Pinen, Geraniol und Geranylacetat nachgewiesen.

1364. Öl von Boronia pinnata.

Über das früher[4]) von M. B. Welch und A. R. Penfold untersuchte Öl von *Boronia pinnata* Smith macht Penfold[4]) noch folgende Angaben. Man erhält aus den Blättern durch Wasserdampfdestillation 0,02 bis 0,1 % Öl mit den Konstanten: d_{15° 0,8784 bis 0,8917, α_{D20° — 4,7° bis — 15,25°, n_{D20° 1,4762 bis 1,4825. Nachgewiesen wurden in dem Öl Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), d-α-Pinen, Sesquiterpen und ein Paraffin.

---

[1]) Compt. rend. 189 (1929), 808.

[2]) Siehe Band II, S. 932.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 62 (1929), 225.

[4]) Siehe Band II, S. 933.

1365. Öl von Boronia thujona var. A.

Nach C. T. White und E. Cheel ist die in Frazer Island, Queensland, vorkommende fiederblättrige *Boronia pinnata* (= *Boronia thujona* var. A.) wahrscheinlich eine Form von *Boronia thujona* (Penfold und Welch) oder von *Boronia Muelleri* Cheel. Durch Wasserdampfdestillation der Blätter erhielt A. R. Penfold[1]) 0,5 bis 0,6 % gelbes, stark nach Safrol riechendes Öl. d_{15° 1,056; α_{D20° — 8,6 bis — 11,2°; n_{D20° 1,5255 bis 1,5260. Es enthielt 75 bis 80 % Safrol (Überführung in Isosafrol; Oxydation zu Piperonal, Smp. 37°), ferner Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), Sesquiterpen, phenolische Bestandteile und ein Paraffin (Smp. 65 bis 66°).

1366. Öl von Agathosma microphylla.

J. L. B. Smith und K. A. C. Elliott[2]) gewannen aus den lufttrockenen Blättern von *Agathosma microphylla* E. Mey., einer in Südafrika vorkommenden, dort „Stembok Buccu" genannten, anisartig riechenden Rutacee, das ätherische Öl. Im Sommer gesammelte Blätter lieferten 2 bis 3 %, im Winter gesammelte bis zu 5 % ätherisches Öl. Das zuletzt genannte hatte die Konstanten d_{20° 0,920, α_{D20° — 12′10″, n_{D20° 1,499 und enthielt etwa 50 % Methylchavicol, ferner ein Terpen, wahrscheinlich Myrcen, 3 % Alkohole, darunter l-Linalool, 4 % Ester und etwa 1 % Eugenol.

1367. Öl von Melicope ternata.

Durch Wasserdampfdestillation der frischen, im Spätsommer in Titirangi und Anawata (Neu-Seeland) gesammelten Blätter und kleinen Zweige der *„Wharangi"* genannten Pflanze *Melicope ternata* Forst. erhielt C. B. Radcliffe[3]) 0,016 % eines dunkelbraunroten, angenehm aromatisch riechenden Öls. d_{20° 0,8449; n_{D20° 1,4902; löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols; S. Z. 2,0; E. Z. 7,2. In ihm wurden etwa 2 % Aldehyde (Hydroxylaminmethode; wahrscheinlich Citral oder Citronellal), 1 % Phenole

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **62** (1929), 225.
[2]) Trans. Royal Soc. S.-Africa **17** (1928), 23; Chem. Abstracts **23** (1929), 668.
[3]) Transactions of the New Zealand Institute **60** (1929), 251.

und freie Säuren (Zimtsäure, Smp. 133°, und Spuren von Isovaleriansäure), 2 % Ester und 25 % Terpene (Limonen [Tetrabromid, Smp. 103,5 bis 104°] und Dipenten) nachgewiesen.

Familie: BUXACEAE.

1368. Buxbaumöl.

Aus den frischen Früchten des Buchsbaums, *Buxus sempervirens* L., gewannen V. I. Nylow und W. W. Williams[1]) 0,18 % ätherisches Öl. d 0,8682; $\alpha + 21,03°$; n 1,4640; S.Z. 2,92; E.Z. 18,51.

Familie: RHAMNACEAE.

1369. Sagradarindenöl.

A. Jermstad[2]) hat die Rückstände der alkoholischen Extraktion der Sagradarinde, der Rinde von *Rhamnus Purshiana* DC., der Wasserdampfdestillation unterworfen und erhielt ein im Geruch an Sagradaextrakt erinnerndes, kaum bitter schmeckendes braunes Öl mit den Konstanten: Erstp. 0°, $d_{15°}$ 0,8923, $n_{D20°}$ 1,4568, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 3,7, V. Z. 189,4, Jodzahl (Ph. Norv. IV.) 86,2. Es enthielt Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure (als Ester?), ferner Dokosan und eine noch nicht identifizierte, schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit. Das Öl hatte keine ausgesprochen abführende Wirkung.

Familie: LABIATAE.

1370. Karinthumpaöl.

Mit Karinthumpaöl bezeichnet man in Indien ein ätherisches Öl, das aus der Malabar Cat Mint (*Nepeta malabarica* L. = *Anisomeles malabarica* R. Br.) gewonnen wird und, ebenso wie die Pflanze selbst, ein in Indien viel gebrauchtes Heilmittel ist.

Eine aus Cochin stammende, von Schimmel & Co.[3]) untersuchte Probe des Öls war von hellbrauner Farbe und hatte einen

---

[1]) Parfum. moderne **22** (1930), 577.
[2]) Pharm. Acta Helvetiae **4** (1929), 90; Chem. Zentralbl. **1930**, I. 845.
[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1930**, 95.

muffigen und daher nicht gerade angenehmen, eher etwas aufdringlichen Geruch. d_{15° 0,9072; α_D — 45° 49′; n_{D20° 1,47397; S. Z. 2,2; E. Z. 22,4 = 7,8 % Ester, ber. auf $CH_3COOC_{10}H_{17}$; löslich in 0,2 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols, von 80 %igem Alkohol genügten noch nicht 10 Volumen zur völligen Lösung.

Das Öl enthielt etwa 7 % Aldehyde, die dem Geruch nach aus Citral und Fettaldehyd zu bestehen schienen, und etwa 6 % Phenole, über deren Art nichts Näheres ermittelt werden konnte. Ester war wenig zugegen, und ebenso dürfte der Gehalt an alkoholischen Verbindungen nur gering sein, wie aus der schlechten Löslichkeit zu folgern ist. Eine diesbezügliche Bestimmung war leider aus Mangel an Material nicht möglich.

1371. Öl von Pycnanthemum miticus.

W. H. Werner[1]) gewann aus dem lufttrockenen Kraute von *Pycnanthemum miticus* (Mountain mint in Florida) 1,5 % eines hellgelben, minzenartig riechenden Öls mit den Konstanten: d 0,9250 bis 0,9266, α + 12,04°, n 1,4807. In dem Öl wurden 62 bis 71 % Pulegon, 8 % Menthon, 15 % Menthol, ferner Terpene, Sesquiterpene, β-Thujon (?), Ameisen- und Essigsäure und eine nicht flüchtige Säure nachgewiesen.

[1]) Nach Americ. Perfumer **24** (1929), 473.

Flammpunkte

von ätherischen Ölen und Riechstoffpräparaten

bestimmt im

Untersuchungslaboratorium der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft im geschlossenen Apparat (Pensky-Martens) [1].

Alantöl	102°
Angelicaöl aus Wurzeln	45°
Anisöl	94°
Arnicawurzelöl	95°
Asa foetida-Öl	43°
Baldrianöl	75°
Basilicumöl	75°
Bayöl	62°
Bergamottöl	58°
Bergamottöl, künstlich	53°
Bernsteinöl, rekt.	71°
Birkenknospenöl, leichtlöslich	37°
Birkenteeröl, rekt.	68°
Boldoblätteröl	57°
Cajeputöl	50°
Calmusöl	85°
Canangaöl	93°
Cardamomenöl	59°
Cassiaöl	90°
Cassiaöl, rekt.	116°
Cedernblätteröl, virginisches	59°
Cedernholzöl	111°
Citronellöl, Ceylon	60°
Citronellöl, Ceylon II	38°
Citronellöl, Java	73°
Citronenöl	48°
Citronenöl, terpenfrei	51°
Coniferennadelöl, künstlich	65°
Copaiva-Balsamöl, ostind.	70°
Copaiva-Balsamöl, Para	104°
Corianderöl	79°
Cubebenöl	80°
Cuminöl	53°
Curacao-Schalenöl	50°
Cypressenöl	35°
Dillöl	58°
Edeltannenzapfenöl	43°
Eichenmoosöl, künstlich	93°
Elemiöl	54°
Estragonöl	70°
Eucalyptusöl v. *E. globulus*	49°
Eucalyptusöl v. *E. amygdalina*	49°
Feldthymianöl, franz.	46°
Fenchelöl	63°
Fichtennadelöl, sibirisches	42°
Fuselöl	37°
Galbanumöl	42°
Galgantöl	55°
Geraniumöl	64°
Gingergrasöl	63°
Guajakholzöl	139°
Hopfenöl	64°
Ingweröl	66°
Ivaöl	50°
Jaborandi-Blätteröl	66°
Kamillenöl, deutsch	123°
Kamillenöl, römisch	52°
Krauseminzöl, amerikanisch	63°
Kümmelöl	59°
Labdanumharzöl	51°
Lavendelöl	74°
Lemongrasöl	89°
Liebstocköl	62°
Limetteöl	46°
Linaloeöl	74°
Lorbeeröl aus Blättern	50°

[1]) Die angeführten Flammpunkte haben nur annähernde Gültigkeit, da in den meisten Fällen nur ein Öl geprüft worden ist und auch bei der einzelnen Bestimmung kleine Schwankungen vorkommen.

Macisöl	38°
Majoranöl	59°
Mandarinenöl	49°
Mandelöl, bitter, echt, blausäurefrei	65°
Mastixöl	32°
Maticoöl	96°
Möhrensamenöl	54°
Moschuswurzelöl	85°
Muskateller Salbeiöl	57°
Muskatnußöl	38°
Myrrhenöl	111°
Myrtenöl	45°
Nelkenöl	117°
Neroli- oder Orangenblütenöl	59°
Opopanaxöl	67°
Origanumöl	45°
Palmarosaöl	93°
Pappelknospenöl	101°
Pastinacöl	92°
Patchouliöl	116°
Petersilienöl aus Samen	52°
Petitgrainöl	67°
Pfefferminzöl	80°
Pfefferöl	82°
Pimentöl	94°
Poleiöl	84°
Pomeranzenöl, bitteres	47°
Pomeranzenöl, süßes	47°
Rainfarnöl	60°
Rautenöl	94°
Rosenholzöl	93°
Rosmarinöl, französisches	43°
Rosmarinöl, dalmatiner	43°
Sadebaumöl	50°
Salbeiöl	54°
Sandelholzöl, ostindisches	142°
Sandelholzöl, westindisches	129°
Sassafrasöl	66°
Schafgarbenöl	54°
Schwarzkümmelöl	98°
Sellerieöl aus Samen	53°
Span. Hopfenöl	71°
Spiköl	57°
Sternanisöl	96°
Terpentinöl	31°
Thujaöl	59°
Thymianöl, rotes	55°
Thymianöl, weißes	55°
Tolubalsamöl	75°
Verbenaöl, franz.	70°
Vetiveröl	130°
Wacholderbeeröl	41°
Wacholderholzöl	37°
Weihrauch-(Olibanum-)Öl	35°
Weinhefenöl	65°
Wermutöl	62°
Wintergrünöl, natürl.	94°
Wurmsamenöl, Baltimore	69°
Ylang-Ylangöl	87°
Ysopöl	59°
Zimtblätteröl, Ceylon	88°
Zimtöl, Ceylon	88°

Acetophenon	76°
Aldehyd C_7 (n-Heptylaldehyd)	38°
Aldehyd C_9 (n-Nonylaldehyd)	71°
Aldehyd C_{11} (n-Undecylaldehyd)	95°
Aldehyd C_{14} (sog.)	137°
Aldehyd C_{16} (sog.)	91°
Alkohol C_9 (n-Nonylalkohol)	98°
Alkohol C_{11} (n-Undecylalkohol)	113°
Ameisenäther	unter — 10°
Amylacetat	16°
Amylalkohol	39°
α-Amylzimtaldehyd	105°
Anethol	92°
Anisaldehyd	121°
Anisol	42°
Anthranilsäuremethylester	125°
Apiol, krist. weiß, flüssig	148°
Apiol, grün	53°
Baldrianäther	27°
Benzalaceton	118°
Benzaldehyd, künstlich	62°
Benzaldehyd, künstlich, chlorfrei	62°
Benzoesäureäthylester	89°
Benzoesäureisobutylester	102°
Benzoesäuremethylester	80°
Benzylacetat	93°

Substanz	Flammpunkt
Benzylalkohol	94°
Benzylformiat	83°
Benzylisobutyrat	101°
Benzylpropionat	101°
Bornylacetat	89°
Bromstyrol	98°
Butteräther	7°
Camphen	ca. 40°
Caprylsäureamylester	116°
Carvacrol	105°
Carven	49°
Carvon	104°
Cineol	48°
Cinnamylacetat	118°
Citral	92°
Citronellal	77°
Citronellalhydrat, technisch	133°
Citronellol	102°
Citronellylformiat	93°
Crataegon, flüssig	106°
Cuminaldehyd	93°
Decylaldehyd	84°
Decylalkohol	104°
Decylformiat	97°
Diphenyläther	111°
Essigester	—4°
Eucalyptol	48°
Eugenol	110°
Eugenolmethyläther	117°
Fenchon	64°
Geraniol	101°
Geranylacetat	104°
Geranylformiat	95°
Geranylmethyläther	55°
Heptincarbonsäuremethylester	88°
Hydrozimtaldehyd	95°
Hydrozimtalkohol	112°
Isobornylacetat	71°
Isosafrol	99°
Linalool	78°
Linalylacetat	85°
Menthon	77°
Menthylacetat	92°
Methylacetophenon	97°
Methylheptenon	56°
Methylnaphthylketon	95°
Myrtol	41°
Nerolin I	111°
Nitrobenzol (Mirbanöl)	92°
Nonylacetat	98°
Novoviol	115°
n-Octylaldehyd	54°
n-Octylalkohol	84°
Octylformiat	71°
Oenanthäther	84°
Parakresolacetat	95°
Parakresolmethyläther	59°
Phenylacetaldehyd	68°
Phenylacetaldehyd-dimethylacetal	83°
Phenyläthylacetat	105°
Phenyläthylalkohol	101°
Phenylessigsäure	151°
Phenylessigsäureäthylester	101°
Phenylessigsäuremethylester	95°
Propionäther	5°
Safrol	100°
Salicylsäureäthylester	100°
Salicylsäuremethylester	96°
Salpeteräther	8°
Santalol	155°
Senföl, künstlich	46°
Terpineol	91°
Terpinylacetat	85°
Thujon	66°
Thymen	51°
Zimtaldehyd	120°
Zimtalkohol	126°
Zimtsäuremethylester	123°

Druckfehler und Berichtigungen.

Band I:

Seite 85, Zeile 10 von o. lies Pélgot statt Peligot.

„ 170, „ 6 „ o. lies Athenaeus statt Athenaeos.

„ 319, Anm. 5 lies Berl. Berichte **47** (1914), 2623.

„ 332, Zeile 20 von o. lies *γ*-Terpineol statt *γ*-Terpinenol.

„ 334. In der Formel von Crithmen lies $\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}$ statt $\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}$

„ 369, Zeile 5 von o. lies Jakubowicz statt Jacubowicz.

„ 394, „ 9 „ o. lies $C_{15}H_{22}O$ statt $C_{15}H_{24}O$.

„ 434, „ 12 „ u. einfügen: Nach Semmler ist das Geranylphenylurethan flüssig.

„ 442, „ 21 „ o. lies 15 Vol. statt 1,5 Vol.

„ 462, „ 8 „ o. statt aufgefunden worden lies: ist von Schimmel & Co. im Campheröl nachgewiesen worden.

„ 507, Anm. 5 muß heißen: Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 48.

„ 508, „ 3 muß heißen: Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 48.

„ 517, Zeile 10 von u. lies *pulchella* statt *pulchellum*.

„ 659. In der Formel von 1,4-Cineol ist $H_3C-\overset{|}{C}H-CH_3$ statt $H_3-\overset{|}{C}CH-CH_3$ zu setzen.

„ 662, Zeile 18 von u. lies *fastigiata* statt *fastigita*.

„ 666, „ 2 „ u. lies bei der Behandlung statt Oxydation.

„ 684, „ 5 „ u. es fehlt die Überschrift: Schwefelhaltige Verbindungen.

„ 702, Anm. 2, Zeile 2 von o. lies on statt of.

„ 722, Zeile 5 von o. lies Menthylacetat 1 Stunde statt 1½ Stunden.

„ 733, „ 16 von u. lies Essig-Ameisensäureanhydrid statt Eisessig-Ameisensäureanhydrid.

„ 756, Anm. 2 lies April **1903**, 52 statt **1901**, 51.

„ 889, Zeile 9 von u. lies Cederncampher 498 statt 489.

Band II:

Seite 9, in Anm. 1 ist einzufügen: Bericht von Schimmel & Co., April **1911**, 53.

„ 21, Zeile 3 von o. ist einzufügen. Nach Willstädter und Sonnenfeld (Berl. Berichte **47** [1914], 2811) ist Pinenphosphorat, $C_{10}H_{16}P_2O_4$, eine schwach gelbliche, sehr hygroskopische, kristallinische Substanz.

„ 122, „ 9 „ u. lies *Pinus picea* statt *Pinus pinea*.

„ 183, „ 13 „ u. lies ungesättigtes cyclisches Keton statt cycl. Keton.

„ 462, „ 18 „ o. lies brit. Pharmakopöe 1914 statt 1923.

„ 476, Anm. 1 lies Berl. Berichte **22** (1889) statt **22** (1389).

„ 697, „ 3 muß heißen Bericht Oktober.

„ 723, Zeile 12 von u. lies nicht das aus Myrcen erhaltene, sondern das im Öl noch vorhandene Linalool wurde zu Citral oxydiert.

„ 769, Anm. 3 lies Biochem. Zeitschr. **64** (1925), 31. Chem. Zentralbl. **1926**, I. 3339 statt Rivist. ital.